Über die

Hydrolyse und Natrolyse

von Ferrisalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Richard Müller

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Druck und Verlag von Glaser & Sulz

1898.

Über die

Hydrolyse und Natrolyse

von Ferrisalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Richard Müller

aus Stuttgart.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Stuttgart.

Druck und Verlag von Glaser & Sulz

1898.

Von der Fakultät angenommen am 8. März 1897.

Meinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0164

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Karl Seubert ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem lieben hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Karl Seubert, meinen innigsten Dank auszusprechen für das mir stets bewiesene wohlwollende Entgegenkommen und für die mir bei vorliegenden Untersuchungen gütigst gewährte Unterstützung.

Auch Herrn Professor Dr. Eschweiler danke ich bestens für das freundliche Interesse, welches er meinen Studien entgegenbrachte.

Meinem so rasch verstorbenen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Lothar von Meyer in Tübingen, werde ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen ein treues Andenken immer bewahren.

Über die Hydrolyse und Natrolyse von Ferrisalzen.

Einleitung.

Bei den Untersuchungen über die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodiden, wie sie in den letzten Jahren von Karl Seubert in Gemeinschaft mit Dorrer, Rohrer, Gaab, Stanojewitsch, Hackeloer und Capelle ausgeführt wurden, hatte sich wiederholt gezeigt, dass nach dem Verdünnen der Eisensalzlösungen mit Wasser erst nach einiger Zeit mit den früheren Versuchen übereinstimmende Resultate erhalten werden konnten, während die zunächst gefundenen oft nicht unerheblich abwichen.

Es lag nahe, die Ursache hierfür darin zu suchen, dass der dem Wasserzusatz entsprechende Grad der Hydrolyse des Eisensalzes nicht sofort erreicht wird, sondern zu seinem vollständigen Zustandekommen einer nicht unerheblichen Zeit bedarf, nach deren Ablauf sich erst ein bleibender Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Produkten der Umsetzung eingestellt hat.

Der Vorgang ist nach den heutigen Anschauungen ein ziemlich verwickelter, da neben dem ursprünglichen Eisensalze alle Hydroxylirungsgrade desselben vertreten sein können; so kommen beispielsweise für Ferrichlorid nachfolgende Reaktionen in Betracht:

1) $FeCl_3 + HOH = FeCl_2(OH) + HCl$
2) $FeCl_2(OH) + HOH = FeCl(OH)_2 + HCl$
3) $FeCl(OH)_2 + HOH = Fe(OH)_3 + HCl$

Analog lässt sich auch für den Zusatz von Alkalihydroxyd, z. B. Natronlauge, voraussehen, dass die Chloratome oder andere negative Reste des Ferrisalzes successive durch Hydroxylgruppen ersetzt werden:

$$1)\ FeCl_3 + NaOH = FeCl_2(OH) + NaCl$$

u. s. w.

Es erschien nun von Interesse zu ermitteln, in welcher Weise sich diese „**Hydrolyse**“ und „**Natrolyse**“ bei verschiedenen Ferrisalzen geltend macht und wie sie durch Zeit, Temperatur und andere Faktoren beeinflusst wird.

Als Mass der Umsetzung wurde in der Mehrzahl der Fälle die von dem betreffenden Eisensalze entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$FeR_3 + KJ = FeR_2J + KR$$

aus Jodkalium in Freiheit gesetzte Jodmenge gewählt, obgleich man sich nicht verhehlen durfte, dass hierdurch noch eine Reihe anderer Vorgänge eingeleitet wird, wodurch die Sachlage sich noch verwickelter gestaltet. Doch war bei Einhaltung übereinstimmender Versuchsbedingungen immerhin eine Vergleichung zwischen dem Verhalten der verschiedenen Eisensalze statthaft.

Die erforderlichen

Normallösungen

wurden folgendermassen bereitet:

$^1/_{10}$ und $^1/_5$ n-Eisenchloridlösung.

Je 17 g reines wasserfreies sublimiertes Eisenchlorid wurden in Wasser zum Liter gelöst. Die Gewichtsanalyse der Lösung, Eisen als Fe_2O_3, Chlor als AgCl gewogen, ergab einen Gehalt an Eisen von 5.6525 g
an Chlor von 10.7030 g im Liter.

Der Eisengehalt verlangt 10.7335 g Chlor, folglich musste die fehlende Menge von 0,0305 g aufs Liter zugefügt werden, was durch Zusatz von 0,862 ccm n-Salzsäure geschah.

Dem Eisengehalt entsprechend war sodann je ein Liter auf 1011.5 ccm zu verdünnen. Es wurden also zu je einem Liter der Lösung zugefügt 0.860 ccm n-Salzsäure und 10.64 ccm Wasser. Eine Kontrollanalyse dieser Lösung ergab durch Fällung von 20 ccm:

0,1596 g Fe_2O_3	entsprechend	0,11172 g Eisen
Theoretisch verlangt		0,11176 „ „
Differenz		—0,00004 g Eisen

0.8581 g AgCl	entsprechend	0,21220 g Chlor
Theoretisch verlangt		0,21222 „ „
Differenz		—0,00002 g Chlor

Die Lösung konnte also als $^1/_{10}$ normal gelten.

Eine später erforderliche $^1/_5$n-Ferrichloridlösung wurde in analoger Weise hergestellt und untersucht: sie wurde auf 32.398 g Ferrichlorid im Liter gebracht.

$^1/_5$ und $^1/_{10}$n-Eisenbromidlösung.

Zur Darstellung von 3 Liter $^1/_5$n-Eisenbromidlösung wurde in einem geräumigen Kolben ungefähr die vierfache Menge des nötigen Eisens, nämlich 135 g gepulvertes Eisen mit einem Liter Wasser übergossen und allmählich unter Umschwenken 100 gr Brom zugegeben.

Nach beendeter Reaktion wurde der Rest des Wassers, also 2 Liter zugefügt und die Flüssigkeit rasch in einen Kolben abfiltriert, der etwas Eisenpulver enthielt. Der leichten Oxydierbarkeit wegen wurde die so erhaltene Eisenbromürlösung bei Bedarf mit Wasserstoff in bekannter Weise in die Bürette übergedrückt.

Für 3 Liter $^1/_5$n-Eisenbromürlösung sind anstatt der angewendeten 100 g nur 95,712 g Brom erforderlich, die Lösung musste also etwas stärker als $^1/_5$ normal sein. Nach dem Ergebnis einer Gewichtsanalyse enthielten 10 ccm der Lösung:

0,1316 g Eisen, 0,3664 gr Brom.

Dem Eisengehalt nach waren somit je 849,2 ccm dieser Lösung auf 1000 ccm zu verdünnen, um $^1/_5$n-Eisenbromürlösung zu erhalten. 0,1316 g Eisen verlangen jedoch 0.3756 g Brom statt der wirklich gefundenen 0,3664 g, also enthielten je 849,2 ccm der Lösung 0,78211 g Brom zu wenig. Dieses fehlende Brom wurde als Bromwasserstoff der Lösung zugefügt. Derselbe ergab durch Titration einen Gehalt von 0,5518 g Brom in 20 ccm; es mussten also zur Darstellung von 3 Liter $^1/_5$n-Lösung zu $3 \times 849{,}2$ ccm $= 2547{,}6$ ccm der vorhandenen Lösung 85,04 ccm dieser Bromwasserstoffsäure zugesetzt werden, um das der Formel $FeBr_2$ entsprechende Verhältnis zwischen Brom und Eisen herzustellen.

Zur Überführung der so erhaltenen Eisenbromürlösung in Eisenbromidlösung wurden derselben 47,856 gr Brom zugesetzt. Darauf wurde die Lösung einige Zeit kräftig umgeschüttelt und gelinde erwärmt: der Bromgeruch war dann nahezu völlig ver-

schwunden. Nachdem die Lösung zu drei Liter aufgefüllt worden war, wurde der letzte sehr geringe Überschuss an freiem Brom mittelst Durchblasen von Luft entfernt. Es mag noch bemerkt werden, dass das verwendete Brom durch längeres Stehenlassen über gepulvertem Bromkalium und zweimalige Destillation gereinigt wurde.

Die Prüfung der Eisenbromidlösung auf freies Brom geschah durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Zusatz von Jodkalium zu demselben; es trat weder Violettfärbung, noch auf Zusatz von Stärkekleister Bläuung ein.

Auf Oxydulsalz wurde durch Zusatz von Ferricyankalium geprüft; dasselbe bewirkte keine Bläuung, wodurch die Abwesenheit von Ferrosalz erwiesen war.

Es wurden dann 2 Liter dieser $^1/_5$n-Lösung zu 4 Liter verdünnt. Die Gewichtsanalyse von 20 ccm dieser Lösung lieferte:

0,15955 g Fe_2O_3 entsprechend 0,111685 g Eisen
Theoretisch verlangt 0,111760 „ „

Differenz —0.000075 g Eisen.

1,1244 g AgBr entsprechend 0,47850 g Brom
Theoretisch verlangt 0,47856 „ „

Differenz —0.00006 g Brom.

Die Lösung war somit $^1/_{10}$ normal.

$^1/_2$ und $^1/_{10}$n-Ferrisulfatlösung.

Ein von Kahlbaum-Berlin bezogenes Präparat erwies sich als unbrauchbar, da dasselbe bei einem der Formel $Fe_2(SO_4)_3$ gut entsprechenden Schwefelsäuregehalt nur 62,45 % des normalen Eisengehalts enthielt.

Ich bereitete mir daher eine ca. $^1/_2$ normale Ferrisulfatlösung auf folgende Weise.

3 Liter einer Eisenchloridlösung, mit einem Gehalte von 269.42 g Eisenchlorid oder 92,94 g Eisen wurden mit Ammoniak gefällt, das Eisenhydroxyd erst durch Dekantieren ge-

waschen, alsdann auf einem mit Filtrierpapier belegten Colatorium gesammelt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das so erhaltene Hydroxyd wurde mit Wasser vom Filtrierpapier in eine Porzellanschale gespült, mit 270 g einer 88,24%igen Schwefelsäure (theoretisch erforderlich 277,03 g derselben) und ca. 3 Liter Wasser übergossen und nach Lösung des Hydroxyds auf dem Wasserbad zur dicken Sirupkonsistenz eingedampft. Die so erhaltene zähe grüngelbe Masse wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung auf ein Gesamtvolum von 3100 ccm verdünnt.

Da Ferrisulfat nur als $^1/_{10}$n-Lösung gebraucht wurde, wurde ein Liter der so erhaltenen etwa $^1/_2$ normalen Lösung auf 5 Liter gebracht.

Die Gewichtsanalyse dieser Lösung ergab aus 20 ccm

0.1640 g Fe_2O_3 entsprechend 0,1148 g Eisen
0,7093 g $BaSO_4$ „ 0,2921 g SO_4.

Dem Eisengehalt entsprechend waren zu 5 Liter der Lösung demnach zususetzen: 0.79643 g SO_4 entsprechend 8,0 ccm n-Schwefelsäure und 128 ccm Wasser. Eine Gewichtsanalyse der so erhaltenen Lösung ergab aus 20 ccm:

0.1596 gr Fe_2O_3 entsprechend 0.11172 g Eisen
Theoretisch verlangt 0,11176 „ „

Differenz —0,00004 g Eisen.

0.6979 g $BaSO_4$ entsprechend 0,28740 g SO_4
Theoretisch verlangt 0.28746 „ „

Differenz —0,00006 g SO_4.

Die Ferrisulfatlösung war somit $^1/_{10}$ normal.

Normal-Schwefelsäure.

Reine konzentrierte Schwefelsäure wurde entprechend verdünnt und mittelst trockenen Borax zuerst annähernd und sodann auf Grund einer zweiten Bestimmung genau eingestellt. Zur

Kontrolle wurden dann 4.9801 g Borax mittelst der eingestellten Säure titriert. Es wurden gebraucht auf

4,9801 g Borax 26,12 ccm n-H_2SO_4
Theoretisch verlangt 26,14 „ „

Differenz — 0,02 ccm n-H_2SO_4.

Die Säure konnte also als richtig angesehen werden.

n- und $^1/_{10}$n-Natronlauge.

Durch Kochen einer Lösung reiner krystallisierter Soda mit einem Überschuss an gebranntem Marmor wurde eine kohlensäurefreie Natronlauge bereitet und auf n-Schwefelsäure eingestellt. Sie enthält dann 39,96 g NaOH im Liter.

Eine daraus hergestellte $^1/_{10}$ n-Natronlauge wurde ebenfalls mit n-Schwefelsäure verglichen.

$^1/_{10}$ n-Jodkaliumlösung.

Durch Auflösen von je 16,557 g reinsten scharfgetrockneten Jodkaliums zum Liter erhalten.

$^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Durch Auflösen von 24,762 g reinen umkrystallisierten Natriumthiosulfats zum Liter wurde eine $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung hergestellt, deren Gehalt von Zeit zu Zeit mittelst gewogener Mengen reinen sublimierten Jods kontrolliert wurde.

Je 100 ccm dieser Lösung ergaben durch Verdünnung zum Liter $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung.

Beide Lösungen wurden häufig erneuert.

$^1/_{100}$ n-Jodlösung.

Dieselbe wurde erhalten durch Lösung von 1,266 g trockenen sublimierten Jods mit Hilfe von 3 gr Jodkalium zum Liter. Sie wurde auf die $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung eingestellt, enthielt also 1,2654 g Jod im Liter.

Vorversuche über Natrolyse.

Einige Vorversuche sollten Aufschluss geben über das Verhalten von Ferrisalzlösungen gegen Alkalihydroxyd.

Zu diesem Zwecke wurde Ferrichloridlösung mit wachsenden Mengen Natronlauge versetzt und in dem erhaltenen Filtrat das Verhältnis des Eisens zum Chlor, bezw. das letztere allein bestimmt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass auf je 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$, entsprechend 1 Molekel $FeCl_3$ in mg die mit der nötigen Menge Wasser verdünnt waren, wachsende Mengen von Natronlauge, 1 bis 6 Molekeln NaOH in mg entsprechend, zugefügt wurden. Die Wassermenge war so bemessen, dass das Gesamtvolum der Reaktionsmischung auf je 1 Molekel $FeCl_3$ 100 ccm betrug. Die Temperatur war annähernd 15°.

Um zu der Untersuchung des Filtrates genügend Material zu haben, wurde meist das dreifache obiger Mischung, also 300 ccm bereitet.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt

1 Mol. $FeCl_3$ + 1 Mol NaOH

30 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 6 ccm $^1/_2$n-NaOH + 264 ccm H_2O.

Auf Zusatz der Natronlauge färbte sich die vorher hellgelbliche Flüssigkeit dunkelbraun und wurde schwach opalisierend trübe. Durch einfaches Filtrieren war sie nicht klar zu erhalten; erst Schütteln mit Papierbrei und oftmaliges Zurückgiessen lieferte eine nur noch schwach opalisierend getrübte Flüssigkeit von tiefbrauner Farbe, die sich nach Verlauf von ca. 12 Stunden vollständig geklärt hatte. Die mit einem genügenden Ueberschuss von Kaliumjodid (3 g) in angesäuerter Lösung ausgeführte jodometrische Bestimmung des als Ferrisalz (Ferri-jonen) im Filtrate vorhandenen Eisens ergab, dass noch 95.5 Prozent des ursprünglich zugegebenen Ferrisalzes darin enthalten waren. Die Gewichtsanalyse ergab aus 100 ccm Filtrat

0,0781 g Fe_2O_3 entsprechend 0,05467 g Eisen

oder 97,38 Prozent,

also annähernd die gleiche Zahl.

Es waren also nur etwa 4 Prozent des ursprünglich vorhandenen Eisens als Hydroxyd gefällt worden.

Die Chlorbestimmung im Filtrate ergab:

0,4305 g AgCl entsrprechend 0,10646 g Chlor
oder 100,33 Prozent,

mithin die gesamte Menge des Chlors.

1 Mol. $FeCl_3$ + 2 Mol. NaOH.

30 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 12 ccm $^1/_2$n-NaOH + 258 ccm H_2O.

Die Flüssigkeit wurde auf Zugabe des Natronhydrats dunkelbraun, stark opalisierend trübe, doch ohne deutlich wahrnehmbaren Niederschlag. Sofort behufs Klärung mit Filtrierpapier geschüttelt, filtrierte die Flüssigkeit auch nach oftmaligem Zurückgiessen noch ziemlich opalisierend getrübt. Das Filtrat ist nach Verlauf von 12 Stunden ebenfalls völlig klar geworden, doch etwas dunkler gefärbt als dasjenige mit 1 Mol. NaOH. Die jodometrische Eisenbestimmung ergab einen Gehalt von 85,3 Prozent des angewendeten Eisens.

Es waren also nur etwa 14 Prozent des ursprünglich vorhandenen Eisens als Hydroxyd gefällt worden. Die gewichtsanalytische Eisen- und Chlorbestimmung ergab:

0,0697 g Fe_2O_3, entsprechend 0,04879 g Eisen
oder 87,32 Prozent und
0,4281 g AgCl, entsprechend 0,105866 g Chlor
oder 97,725 Prozent.

Es bleiben somit in beiden Fällen die auf jodometrischem Wege gefundenen Werte für den Eisengehalt hinter den mittelst Gewichtsanalyse gefundenen etwas zurück:

	1 $FeCl_3$ + 1 NaOH	1 $FeCl_3$ + 2 NaOH
Gewichtsanalyse . .	97,83 % Fe	87,32 % Fe
Jodometrisch . . .	95,50 „ „	85,30 „ „
	Differenz 2,33 % Fe	2,02 % Fe

Der Grund für das Minderergebnis der jodometrischen Bestimmung liegt wohl in einer teilweisen Reduktion des Ferrisalzes durch die Papierfaser in der alkalischen Lösung.

In den nun folgenden Versuchen wurde sowohl der Niederschlag, als auch die Lösung untersucht und zwar wurde im Niederschlage sowohl Eisen als Alkali bestimmt. Es geschah dies durch Auflösen desselben in Salpetersäure. Fällen mit Ammoniak und Glühen und Wägen des Niederschlags als Fe_2O_3; alsdann Eindampfen des Filtrats. Glühen des Rückstandes zum Verjagen der Ammonsalze und Abrauchen mit Schwefelsäure.

Das zurückbleibende Alkalisulfat wurde wie gewöhnlich in das normale Salz übergeführt und gewogen. Im ersten Filtrate wurde der Gehalt an freiem Alkali mit $^1/_2$n-Schwefelsäure titriert unter Verwendung von Methylorange als Indikator und sodann der Chlorgehalt mittelst $^1/_{10}$ n-Silbernitrat und Kaliumchromat bestimmt.

1 Mol. $FeCl_3$ + 3 Mol. NaOH.

20 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 12 ccm $^1/_2$n-NaOH + 168 ccm H_2O.

Auf Zusatz von 3 Molekeln Natronhydrat entsteht der bekannte rotbraune flockige Eisenhydroxydniederschlag: die davon abfiltrierte Flüssigkeit ist farblos und eisenfrei, denn sie giebt auch nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Kaliumferrocyanid keine Blaufärbung mehr.

Der Gesamtniederschlag aus 200 ccm wie oben angegeben behandelt, lieferte 0,1598 g Fe_2O_3 oder 0,11186 g Eisen, also fast genau die Menge des angewendeten Eisen und 0,003 g Natriumsulfat, oder für 100 ccm der Mischung 0.0015 g Natriumsulfat, entsprechend 0,00090 g Natriumhydroxyd.

100 ccm des ersten Filtrats verbrauchten zum Umschlag der Indikatorfärbung nur 0.1 ccm $^1/_2$n-Schwefelsäure, dasselbe enthielt also keine nennenswerten Mengen an freiem Alkali. Bei der Chlorbestimmung wurden statt der berechneten 30 ccm 30,09 ccm $^1/_{10}$n-Silbernitrat verbraucht, es war somit das gesamte Chlor ins Filtrat gegangen, die Reaktion also nach der normalen Gleichung

$$FeCl_3 + 3\ NaOH = Fe(OH)_3 + 3\ NaCl$$

verlaufen.

1 Mol. $FeCl_3$ + 4 Mol. NaCl

20 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 16 ccm $^1/_2$n-NaOH + 164 ccm H_2O.

Der Gesamtniederschlag aus 200 ccm lieferte 0,1590 g Fe_2O_3 entsprechend 0,1113 g Fe oder nahezu die ganze Menge des angewendeten Eisens und 0,004 g Natriumsulfat, also für 100 ccm der Mischung 0,002 g Natriumsulfat oder 0,0012 g Natriumhydroxyd.

100 ccm des Filtrats verbrauchten zur Neutralisation 1,97 ccm $^1/_2$n-Schwefelsäure; sie enthielten also noch 1,97 ccm von den zugesetzten 8 ccm $^1/_2$n-Natronhydrat, während nach der normalen Umsetzungsgleichung noch 2,0 ccm übrig sein sollten. Zur Chlorbestimmung wurden verbraucht 30,2 ccm $^1/_{10}$n-Silbernitrat statt der berechneten 30 ccm.

1 Mol. $FeCl_3$ + 5 Mol. NaOH.

20 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 20 ccm $^1/_2$n-NaOH + 160 ccm H_2O.

Gesamtniederschlag: 0,1596 g Fe_2O_3 entsprechend 0,11172 g Eisen oder der gesamten Menge des angewendeten Eisens und 0.0039 g Natriumsulfat, also für 100 ccm Mischung 0,002 g Natriumsulfat entsprechend 0,0012 g Natriumhydroxyd.

100 ccm des ersten Filtrats verbrauchten zur Neutralisation 4,0 ccm $^1/_2$n-Schwefelsäure, enthielten also unverbraucht 4,0 ccm $^1/_2$n-Natronlauge oder genau den Ueberschuss des angewendeten Natriumhydroxyds als solches. Zur Chlorbestimmung wurden gebraucht 30,1 ccm $^1/_{10}$n-Silbernitrat statt der berechneten 30,0 ccm.

1 Mol. $FeCl_3$ + 6 Mol. NaOH.

20 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 24 ccm $^1/_2$n-NaOH + 156 ccm H_2O.

Gesamtniederschlag: 0,1598 g Fe_2O_3 entsprechend 0,11186 g Eisen oder die ganze Menge des angewendeten Eisens und 0,004 g Natriumsulfat, also für 100 ccm Mischung 0,002 g Natriumsulfat oder 0,0012 g Natronhydrat. 100 ccm des Filtrats verbrauchten zur Neutralisation 6,0 ccm $^1/_2$n-Schwefelsäure, dasselbe enthält also unverbraucht 6,0 ccm $^1/_2$n-Lauge oder auch

hier genau den zugefügten Überschuss an letzterer. Zur Chlorbestimmung wurden verbraucht 30,15 ccm $^1/_{10}$n-Silbernitrat an Stelle der berechneten 30 ccm.

Diese Versuche zeigen somit, dass bei einem Zusatz von

1 Mol. NaOH auf 1 Mol. $FeCl_3$ nur etwa 2,2 Proz.

bei 2 „ „ „ 1 „ „ „ „ 12.7 „

des Eisens gefällt werden. der weitaus grösste Teil aber als basisches Salz in Lösung bleibt.

Von 3 Mol NaOH auf 1 Mol. $FeCl_3$ ab jedoch verläuft die Reaktion gemäss der Gleichung.

$$FeCl_3 + 3\ NaOH = Fe(OH)_3 + 3\ NaCl,$$

d. h. es wird das gesamte Eisen im Niederschlage, das gesamte Chlor im Filtrate gefunden und das überschüssig zugesetzte Alkali findet sich ebenfalls im Filtrate als solches wieder. Der von verschiedenen Autoren[1]) erwähnte Alkaligehalt des Ferrihydroxyds ist demnach wohl auf eine Aufnahme von Alkali bezw. Alkalisalz während des Auswaschens zurückzuführen.

---

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse Band 1, § 81a; Graham-Otto, Bd. 2 Abt. 4, 558, 569.

Hydrolyse und Natrolyse von Ferrisalzen.

Die folgenden Versuche sollten über den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse und Natrolyse von Ferrisalzen Aufschluss geben.

Dieselben gliedern sich jeweils in vier Abteilungen:

A) Hydrolyse von Eisensalzlösungen in neutraler Lösung und in verschiedener Concentration („**Hydrolyse**").

B) Hydrolyse von $^1/_{100}$ normalen Ferrisalzlösungen bei Zusatz von wechselnden Mengen Natronhydrat („**Natrolyse**").

C) Hydrolyse von $^1/_{100}$ normalen Ferrisalzlösungen bei Gegenwart von freien Säuren und Alkalineutralsalzen.

D) Rückgang der Hydrolyse in seiner Abhängigkeit von der Zeit.

Ausführung der Versuche.

Die in Wechselwirkung zu bringenden Mengen von Ferrisalz und Wasser, resp. Ferrisalz, Wasser und Alkali, Säure oder Neutralsalz wurden in dieser Reihenfolge unter Umschwenken zusammengebracht und die jeweils angegebene Zeit auf 100° erhitzt. Diese Erhitzung geschah anfangs in Glasstöpselflaschen im Wasserbad. Bald zeigte sich aber, dass die Temperatur des Flascheninhalts hierbei nur 90 bis 92° betrug, während bei Parallelversuchen im Kochkölbchen die Temperatur der Flüssigkeit auf 98° stieg. Dementsprechend zeigten die Versuche in Stöpselflaschen, namentlich in den ersten Stunden der Erhitzung einen merkbar geringeren Grad der Hydrolyse als die gleichlaufenden Versuche im Kochkölbchen; ebenso waren diese nach 24 Stunden vollständiger hydrolysiert als die Stöpselflaschenversuche. Auch zeigten die Stöpselflaschen trotz sorgfältigster Anwärmung und

Abkühlung, namentlich bei längerer Dauer des Versuchs, viele kleine Risse, die sich freilich auch bisweilen bei Kochflaschen aus Jenenser Glas nach 24-stündiger Erwärmung zeigten, jedoch weit seltener auftraten. Es wurde daher die Erwärmung durchweg in dünnwandigen Kochfläschchen oder Erlenmeyer'schen Kölbchen aus widerstandsfähigem Glase vorgenommen. Auf die Fläschchen waren mittelst Kork etwa ein Meter lange Glasröhren als Luftkühler aufgesetzt. Die Flaschen wurden dann die gewünschte Zeit im Wasserbade erhitzt und nach Ablauf derselben rasch auf etwa 15 bis 18° abgekühlt, die Flüssigkeit in Glasstöpselflaschen übergegossen und die Kochkölbchen noch mit je 5 ccm Wasser, das von der Gesamtwassermenge zurückbehalten war, nachgespült. Nach Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodid zu jedem Versuch betrug das Gesamtvolum der Flüssigkeit stets 100 ccm; dieselbe wurde dann in fliessendem Wasser von 12—18° 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das freie Jod durch Titration mittelst $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfat bestimmt.

Während bei den vorausgegangenen Arbeiten Seubert's und seiner Schüler die Mischung bei gleichen Mengen Ferrisalz und Kaliumjodid oder einem Überschuss des letzteren direkt titriert werden konnte und nur bei einem Überschuss des Ferrisalzes über das Kaliumjodid Ausschüttlung mit Schwefelkohlenstoff erfolgen musste, ist diese bei den vorliegenden Versuchen mit Ferrichlorid und Ferribromid stets zur Anwendung gekommen. Die Lösungen färbten sich nämlich in allen zur Untersuchung gelangten Concentrationen und Mischungsverhältnissen beim Erwärmen stets tief dunkelbraun und waren nach kürzerer Erwärmungsdauer, auch bei mässigem Natronhydratzusatz, im durchfallenden Licht klar, im auffallenden Licht opalisierend; bei längerer Dauer der Erwärmung, etwa von 12 Stunden ab, oder bei grösserem Natronzusatz schon früher wurden sie stark opalisierend bis ganz trübe. Auf Zusatz des als Indicator dienenden Stärkekleisters trat stärkere Trübung und schmutzig-braune Färbung ein, so dass es sehr schwer war einen Farbenumschlag

mit einiger Schärfe zu erkennen. Ferner wird bei den Flüssigkeiten mit Natronhydrat durch den Zusatz des Thiosulfats ein Niederschlag von Eisenhydroxyd erzeugt.

Das ganze hier beschriebene Verhalten ist auf die Anwesenheit löslicher Eisenoxydhydrate zurückzuführen. Beim Erwärmen von Eisenchlorid und -bromidlösungen bildet sich zunächst das von Graham[1]) beschriebene colloïdale Eisenoxydhydrat, welches nach Debray[2]) und besonders nach Krecke[3]) in Lösungen von weniger als 1 Prozent Gehalt, wie sie ja hier meist vorliegen, schon nach einstündiger Erwärmung in das von Péan de St. Gilles[4]) entdeckte lösliche Eisenoxydhydrat übergeht. Dieses ist charakterisiert durch die dunkle Orangefarbe seiner Lösungen und deren opalisierendes Aussehen, während das Graham'sche Hydrat in Lösung tief-dunkelrot ist.

Die von mir oben erwähnte verschiedene Beschaffenheit der Proben, klar oder opalisierend je nach der Erwärmungsdauer, stimmt mit diesen Beobachtungen Krecke's überein. Danach wurden die bei kürzerer Erwärmungsdauer tief dunklen, aber klaren Lösungen bei länger fortgesetzter Erwärmung etwas heller opalisierend infolge der alsdann eintretenden Umsetzung des zunächst gebildeten Graham'schen Hydrats in dasjenige von Péan de St. Gilles.

Sowohl das Hydrat Péan de St. Gilles als dasjenige nach Graham sind durch Zusatz von Säuren oder Neutralsalzen fällbar, womit die bei Zugabe von Natriumthiosulfat eintretende Fällung übereinstimmt; aber die Fällung aus Graham's Hydrat ist leicht löslich in concentrierten kalten Säuren, diejenige aus Péan de St. Gilles Hydrat dagegen ist darin unlöslich[5]).

---

[1]) Graham-Otto, Bd. 2, Abt. 4, 563; Annal. d. Chemie u. Pharm. 121, 1.

[2]) Graham-Otto, ebenda; Compt. rend. 68, 913.

[3]) Krecke, „Ueber die Entstehung von löslichem Eisenoxydhydrat in wässerigen Lösungen von Eisenchlorid", Journal für praktische Chemie [2] 3, 286 und Graham-Otto, Bd. 2, Abt. 4, 563.

[4]) Graham-Otto, Bd. 2, Abt. 4, 562, Journ. f. prakt. Chemie 66, 137.

[5]) Graham-Otto, Bd. 2, Abt. 4, 562 und 563.

Ferrisulfat dagegen verhält sich beim Erhitzen ganz anders als die vorgenannten beiden Salze. Es wird durch die Erwärmung nicht dunkel, sondern scheidet sofort einen schweren gelben Niederschlag [1]) aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Wird die Mischung geschüttelt, so zeigt sie lehmgelbe Farbe, welche bei Anwesenheit von Jod durch Stärkezusatz in grüngelb übergeht. In dieser Flüssigkeit lässt sich die Bindung des freien Jods am Farbenumschlag noch sehr deutlich erkennen, wesshalb alle Versuche mit Ferrisulfat direkt titriert werden konnten.

Bei den Ferrichlorid- und Ferribromid-Versuchen, namentlich denjenigen mit Alkalizusatz, entstand beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff eine starke Trübung und es schieden sich geringe Mengen eines äusserst fein verteilten gelbbraunen Niederschlags aus, der mit der Flüssigkeit eine dicke Emulsion bildete. Es bewirken also nicht nur Säuren oder Neutralsalze eine Fällung des löslichen Eisenoxydhydrats von Péan de St. Gilles, sondern auch der Zusatz eines verhältnismässig indifferenten Körpers wie Schwefelkohlenstoff scheint eine teilweise Fällung desselben zur Folge zu haben. Diese Emulsionsbildung war am stärksten zu bemerken bei Eisenchlorid, weit weniger bei Eisenbromid; Ferrisulfat, das übrigens direkt titriert wurde, zeigte sie gar nicht.

Beim Schütteln der von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Schwefelkohlenstoffemulsion schied sie sich bei Ferribromid meist bald in zwei Schichten und konnte dann durch Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Bei Eisenchlorid gelang es nur in seltenen Fällen, die Trennung der Emulsion auf diese Weise herbeizuführen; auch durch Waschen mit Wasser klärte sich dieselbe nicht.

Eine wenigstens annähernde Klärung wurde durch Zusatz von etwas Eisessig erreicht, so dass nunmehr die Titrierung des Jodes möglich war, die vorher durch die Trübung der Flüssigkeit unmöglich gemacht wurde.

Die Schwefelkohlenstoffausschüttlung wurde bei grösseren

[1]) Näheres über diesen s. S. 57.

Jodmengen mit $^1/_{10}$ n-, sonst stets mit $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung versetzt und dann mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung zurücktitrirt.

Wie schon oben bemerkt, blieb in den Versuchen mit Ferrichlorid und Bromid die Flüssigkeit entweder klar oder der ausgeschiedene Niederschlag trat nur als Trübung auf, die durch Filtriren nicht zu entfernen war. In diesen Fällen sowohl, wie auch meist bei den Ferrisulfat-Versuchen wurde der Grad der Umsetzung jodometrisch festgestellt, indem die Lösung mit Jodkalium versetzt bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen blieb. Die hierauf in Freiheit gesetzte Jodmenge gestattete durch Vergleichung mit jener, die durch den analogen Versuch, jedoch ohne Erwärmung der Eisenlösung, erhalten wurde, einen Einblick in das Fortschreiten der Hydrolyse, da das colloïdale Ferrihydrat aus Jodkalium kein Jod mehr frei macht. Sind auch die so erhaltenen Werte nicht als absolute anzusehen, da auch in kalter Lösung schon Hydrolyse stattfindet, so vermögen sie doch Aufschluss über Fortgang oder Rückgang der hydrolytischen Zersetzung des Ferrisalzes zu gewähren.

Wie in den früheren Arbeiten Seubert's ist in nachstehenden Tabellen die Menge des freien Jods in Prozenten der theoretischen Menge von einem mg-Atom Jod ausgedrückt.

Zur Untersuchung kamen folgende Eisensalze:

1) Ferrichlorid,
2) Ferribromid,
3) Ferrisulfat

und zwar gelangten meist folgende Versuchsreihen zur Ausführung:

A) Hydrolyse wechselnder Aequivalente Ferrisalz bei 100° und gleichbleibendem Volum (100 ccm), „Einfluss der Konzentration auf die Hydrolyse“:

1	FeR_3	= 10	ccm	$^1/_{10}$n-Lösung	+ 80	ccm	H_2O
2	„	= 20	„	„	+ 70	„	„
5	„	= 50	„	„	+ 40	„	„
10	„	= 50	„	$^1/_5$n-Lösung	+ 40	„	„

Die angegebene Zeit auf 100° erwärmt, dann zugefügt: 1 KJ = 10 ccm $^1/_{10}$n-Lösung.

B) Hydrolyse eines Aequivalents Ferrisalz bei 100° durch wechselnde Molekeln Natronhydrat. „Natrolyse". Gesamtvolum 100 ccm:

1	FeR_3	= 10 ccm	$^1/_{10}$n-Fe	+ 0,5	NaOH	= 5 ccm	$^1/_{10}$n-NaOH	+ 75	ccm	H_2O
1	„	= 10 „	„	+ 1	„	= 10 „	„	+ 70	„	„
1	„	= 10 „	„	+ 1,5	„	= 15 „	„	+ 65	„	„
1	„	= 10 „	„	+ 2	„	= 20 „	„	+ 60	„	„
1	„	= 10 „	„	+ 2,5	„	= 25 „	„	+ 55	„	„

Die angegebene Zeit auf 100° erwärmt, dann zugefügt: 1 KJ = 10 ccm $^1/_{10}$n-Lösung.

C) Hydrolyse eines Aequivalents Ferrisalz bei Gegenwart von freien Säuren oder Neutralsalzen der Alkalimetalle bei 100° und Gesamtvolum 100 ccm.

D) Rückgang der Hydrolyse eines Aequivalents Ferrisalz in seiner Abhängigkeit von der Zeit.

---

1. Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von Ferrichlorid.

A) Einfluss der Konzentration auf die Hydrolyse in neutraler Lösung.

Wechselnde Molekeln Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volumen und wechselnder Dauer der Erwärmung auf 100°. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 12°; Gesamtvolum 100 ccm.

Freies Jod in Prozenten.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	1 $FeCl_3$	2 $FeCl_3$	5 $FeCl_3$	10 $FeCl_3$
—	12°	60,0	72,4	90,5	99,0
1	100°	8,5	28,6	76,4	94,6
2	„	5,4	24,3	75,4	94,0
3	„	3,8	21,4	74,0	93,8
4	„	3,3	20,0	73,0	93,9
6	„	2,5	18,9	70,8	93,7
8	„	2,1	17,7	69,4	94,0
12	„	1,8	14,8	68,0	93,2
16	„	1,6	—	67,4	92,8
20	„	—	12,7	—	93,0
24	„	1,0	11,8	66,4	93,0

Die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse ist also am grössten in der verdünntesten Lösung und zwar beträgt die Abnahme der Jodausscheidung bei einem Verhältnis von 1 Mol. $FeCl_3$ in 100 ccm verglichen mit jener in nicht erhitzter Lösung 51,5 Prozent für die erste Stunde; von da ab schreitet die Hydrolyse nur noch langsam fort und ist auch nach 24 Stunden noch nicht ganz beendet.

Bei 2 Molekeln Ferrichlorid ist die Abnahme der Jodausscheidung in der ersten Stunde eine geringere als mit einer Molekel, nur etwa 44 Prozent, geht aber noch geraume Zeit fort und sinkt nach 24 Stunden nur auf 11,8 Prozent.

Bei 5 Molekeln beträgt auch nach 24 Stunden die Menge des freien Jodes noch zwei Drittel der normalen und bei 10 Molekeln tritt der Einfluss der Hydrolyse sehr stark zurück, indem selbst nach 24stündiger Erhitzung nur 6 Prozent Abnahme in der Jodabscheidung stattfindet.

Eine graphische Darstellung der in der vorstehenden Tabelle angeführten Versuchsergebnisse giebt die Kurventafel I. Dieselbe

zeigt, wie sowohl die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse in der ersten Stunde der Erwärmung, wie auch die Vollständigkeit derselben nach 24stündiger Erhitzung mit steigender Konzentration abnimmt.

B) Hydrolyse in alkalischer Lösung; „Natrolyse".

Der Hydrolyse in gewissem Sinne analog ist die „Natrolyse". d. h. die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Ferrisalze, z. B.:

$$FeCl_3 + NaOH = FeCl_2(OH) + NaCl.$$

Auch hier muss also eine Abnahme der Jodabscheidung aus Jodkalium eintreten. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, wie sich die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Ferrichlorid im Vergleich zu jener des Wassers stellt. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt.

Eine Molekel Ferrichlorid mit wechselnden Molekeln Natronhydrat bei gleichbleibendem Volum und wechselnder Dauer der Einwirkung und Temperatur. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 14° und 100 ccm Gesamtvolum.

Freies Jod in Prozenten.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	1 Mol. Ferrichlorid + x Mol. Natriumhydroxyd					
		x=0	0,5	1	1,5	2	2,5 Mol.
—	15°	60,0	54,5	43,8	33,9	19,7	5,8
1	100°	8,5	9,8	12,0	10,6	8,9	3,8
2	„	5,4	5,2	5,9	7,2	6,3	3,1
3	„	3,8	4,3	3,7	5,4	5,8	2,3
4	„	3,3	3,6	2,9	4,6	5,2	1,8
6	„	2,5	2,5	1,8	4,0	4,0	1,1
8	„	2,1	1,8	1,5	3,0	3,3	0,7
12	„	1,8	1,5	1,2	2,0	1,8	—
16	„	1,6	1,2	1,0	1,1	0,8	0,2
20	„	—	1,0	0.5	0,9	0,5	—
24	„	1,0	0,9	0,3	0,5	0,1	0,1

Eine graphische Darstellung der Versuchsergebnisse giebt die Kurventafel II, auf welcher der grösseren Deutlichkeit halber das Stück von 1 bis 8 Stunden ausserdem in der Richtung der Ordinate auf das 10fache vergrössert ist.

Wie aus der ersten horizontalen Zeile obiger Tabelle hervorgeht, bewirkt also der Zusatz von Natriumhydroxyd in kalter Lösung für die erste halbe Molekel einen Rückgang der Jodabscheidung von nur 5,5 Prozent; bei steigenden Mengen nimmt das freie Jod stetig ab, doch nicht genau proportional dem Zusatze an Natriumhydroxyd, so dass die graphische Darstellung nicht eine Gerade, sondern eine sich dieser nähernde flache Kurve ergiebt, wie dies aus Kurventafel VII, Linie $FeCl_3$ ersichtlich ist.

Während nach einer Stunde Erwärmung bei Hydrolyse in neutraler Lösung die Jodmenge noch 8,5 Prozent betrug, beträgt sie nach ebenfalls einstündiger Erhitzung in alkalischer Lösung bei

0,5	Mol.	Natriumhydroxyd	9,8	„	freies Jod
1	„	„	12,0	„	„ „
1.5	„	„	10,6	„	„ „
2	„	„	8,9	„	„ „

Bei längerem Erhitzen nimmt jedoch auch hier die Fähigkeit des Ferrisalzes Jod frei zu machen, rasch ab und verschwindet schliesslich, wie in wässriger Lösung, nahezu vollständig.

Die Erscheinung, dass ein Zusatz von Natriumhydrat bis zu 2 Molekeln beim Erhitzen keinen erheblichen Rückgang des freien Jodes, sondern das Gegenteil bewirkt, ist auffallend und in einfacher Weise nicht zu erklären.

---

2. Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von Ferribromid.

A) Einfluss der Konzentation auf die Hydrolyse in neutraler Lösung.

Wechselnde Molekeln Eisenbromid bei gleichbleibendem Volumen und wechselnder Dauer der Einwirkung bei 100°.

Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 15°. Gesamtvolum 100 ccm.

Freies Jod in Prozenten.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	1 $FeBr_3$	2 $FeBr_3$	5 $FeBr_3$	10 $FeBr_3$
—	15°	63,0	82,5	95,5	99,0
1	100°	7,8	24,3	92,8	95,5
2	„	5,1	17,0	—	—
3	„	4,1	13,0	83,3	95,5
4	„	3,8	10,5	—	—
6	„	3,2	8,7	—	95,4
8	„	2,7	8,0	70,1	96,0
12	„	—	7,5	—	—
16	„	2,1	—	59,9	95,2
20	„	—	5,8	—	—
24	„	1,7	5,2	52,2	94,8

Diese Ergebnisse sind auf Kurventafel III graphisch dargestellt.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse in der ersten Stunde ist in der verdünntesten Lösung mit einer Abnahme der Jodzahl von 55,2 Prozent noch etwas grösser als bei Eisenchlorid mit einer Abnahme von 51,5 Prozent. Auch nach zweistündiger Erhitzung ist die Menge freien Jodes bei Eisenbromid noch etwas geringer, die Hydrolyse also ein wenig grösser, als bei Eisenchlorid. Von dreistündiger Dauer der Erhitzung an ist aber bei Bromid die ausgeschiedene Jodmenge stets um ein Geringes höher als bei Eisenchlorid, welch' letzteres also dann etwas mehr hydrolysiert. Ebenso ist die Hydrolyse nach 24-stündiger Erhitzung bei Eisenbromid nicht so vollständig wie bei Eisenchlorid. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Hydrolyse eines Aequivalents der drei Eisensalze soll beim Sulfat gegeben werden (S. 40).

Bei zwei Molekeln Eisenbromid nimmt die Jodmenge nach einstündiger Erhitzung um 58,2 Prozent ab und ist im Gegensatz zum Verhalten der Lösung mit einer Molekel Eisenbromid stets beträchtlich niedriger als bei 2 Molekeln Eisenchlorid.

Bei 5 Molekeln Eisenbromid hat die Jodmenge nach einstündiger Erwärmung nur wenig gegenüber nicht erhitzter Lösung abgenommen (um 2,7 Prozent), während Eisenchlorid eine Abnahme von 13,9 Prozent zeigt. Im ferneren Verlauf erfolgt aber ein sehr beträchtlicher Rückgang des freien Jods, so dass von 8 Stunden an niedrigere Werte erhalten werden als mit Eisenchlorid, so bei 24 Stunden 52,2 Prozent gegen 66,4 Prozent Jod. Bei 10 Molekeln findet von der ersten Stunde der Erhitzung ab eine nennenswerte Abnahme des freigewordenen Jodes nicht mehr statt.

Im allgemeinen liegen also die mit Ferribromid erhaltenen Werte denen des Ferrichlorids nahe, wie sich bei der annähernd gleichen Avidität der betreffenden Säuren erwarten liess.

Ebenso wie Ferrichlorid wurde auch Ferribromid der „Natrolyse“ unterworfen.

B) Hydrolyse in alkalischer Lösung; „Natrolyse“.

Eine Molekel Ferribromid und wechselnde Molekeln Natronhydrat bei verschiedener Einwirkungsdauer und Temperatur und gleichbleibendem Volumen. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Jodkalium bei 15°. Gesamtvolum 100 ccm.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	1 Mol. Ferribromid + x Mol. Natriumhydroxyd.					
		x = 0	0,5	1	1,5	2	2,5 Mol.
—	15°	63,0	56,4	46,4	33,0	20,1	5,7
1	100°	7,8	12,3	14,0	13,3	10,7	3,9
2	„	5,1	8,9	7,4	9,6	6,8	3,3
3	„	4,1	5,9	5,8	6,5	5,8	2,7
4	„	3,8	4,4	4,9	4,0	4,5	—
6	„	3,2	3,0	2,7	2,0	3,4	—
8	„	2,7	2,2	1,5	1,2	2,1	1,9
12	„	—	—	1,5	—	—	—
16	„	2,1	1,0	1,0	0,3	1,5	0,5
20	„	—	—	0,5	—	0,6	—
24	„	1,7	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1

Die Resultate obiger Tabelle sind auf Kurventafel IV graphisch dargestellt; auf derselben ist das Stück von 1—8 Stunden ausserdem wieder in der Ordinate auf das Zehnfache vergrössert.

Die erste Zeile enthält wieder die nach einstündigem Stehen bei 15° und darauf folgendem 24stündigem Stehenlassen mit einer Molekel Jodkalium erhaltenen Jodmengen. Bei 15° bewirkt also der Zusatz der ersten halben Molekel Natronhydrat eine Abnahme der Jodausscheidung von 6.6 Prozent gegenüber neutraler Lösung. Bei weiterem Zusatz geht dann die Jodmenge in ähnlichem Maasse zurück wie bei der Natrolyse des Eisenchlorids. wie ein Blick auf die Kurventafel VII, Kurve $FeBr_3$. zeigt. Diese Linie ist wie beim Chlorid nicht eine Gerade. sondern ebenfalls eine sich einer solchen nähernde flache Kurve.

Bei Erwärmung auf 100° bewirkt auch hier beim Bromid wie früher beim Chlorid ein Zusatz von Natronhydrat bis zu 2 Molekeln in den ersten Stunden der Erhitzung eine geringere Abnahme des freien Jodes, also eine geringere Hydrolyse als in rein wässriger Lösung wie ein Blick auf nachstehende Zahlen zeigt. Es giebt nach einstündiger Erhitzung:

1	$FeBr_3$	+ 0,0	NaOH	7,8	Prozent	freies	Jod
1	„	+ 0,5	„	9,8	„	„	„
1	„	+ 1,0	„	14,0	„	„	„
1	„	+ 1,5	„	13,3	„	„	„
1	„	+ 2,0	„	10,7	„	„	„

Der Zusatz von Natronhydrat hat also bei beiden Ferrisalzen nicht von Anfang an eine Beschleunigung der Hydrolyse zur Folge, wie man erwarten sollte, sondern im Gegenteil eine Verlangsamung derselben. Erst nach Verfluss mehrerer Stunden fallen die Werte beider Versuchsreihen, Hydrolyse und Natrolyse, annähernd zusammen.

Während nach 24stündiger Erhitzung in alkalischer Lösung Ferrichlorid und Ferribromid gleich weit hydrolysiert sind, be-

steht ein bemerkenswerter Unterschied in der Geschwindigkeit der Hydrolyse beider Salze in den ersten Stunden der Erhitzung. Wie aus den gefundenen Mengen freien Jodes hervorgeht, verläuft nämlich die Hydrolyse und Natrolyse bei Ferribromid etwas träger als bei Ferrichlorid. Es ist dies namentlich aus einer weiter unten zu gebenden Zusammenstellung der betreffenden Werte ersichtlich (S. 40).

3. Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von Ferrisulfat.

A) Hydrolyse in neutraler Lösung.

Wie schon eingangs erwähnt, unterscheidet sich Ferrisulfat beim Erhitzen insofern sehr wesentlich von den beiden Halogensalzen, als die Lösung desselben sofort einen reichlichen schweren gelben Niederschlag liefert, während die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Danach hätte man erwarten dürfen, dass die Hydrolyse des Ferrisulfats sowohl rascher verlaufen, wie auch vollständiger sein werde, als diejenige der beiden Halogensalze, was jedoch nicht der Fall ist.

Die folgende Tabelle und Kurventafel V giebt die Resultate der in analoger Weise, jedoch nur mit einem Aequivalent Ferrisulfat ausgeführten Versuche wieder. Zum Vergleich sind die bei der Hydrolyse eines Aequivalents Ferrichlorid und Ferribromid erhaltenen Werte beigesetzt; Ferrisulfat ist schwarz ausgezogen, Ferrichlorid gestrichelt, Ferribromid punktiert.

Ein Aequivalent Ferrisulfat bei gleichbleibendem Volum und wechselnder Dauer der Einwirkung bei 100°. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 12°. Gesammtvolum 100 ccm.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	Freies Jod in Prozenten.		
		Ferrisulfat	Ferrichlorid	Ferribromid
—	12°	38,0	60,0	63,0
1	100°	20,2	8,5	7,8
2	„	11,6	5,4	5,1
3	„	8,7	3,8	4,1
4	„	6,6	3,3	3,8
6	„	5,0	2,5	3,2
8	„	4,2	2,1	2,7
16	„	2,5	1,6	2,1
24	„	1,3	1,0	1,7

Die mit Ferrisulfat erhaltenen Mengen an freiem Jod sind, wie die Zusammenstellung zeigt, bei nur kurzer Dauer der Erhitzung bedeutend höher als jene beim Chlorid und Bromid.

Man könnte einwenden, dass vielleicht während des 24stündigen Stehens mit dem Jodkalium ein starker Rückgang der Hydrolyse stattfindet in dem Sinne, dass durch die freigewordene Schwefelsäure ein Teil des gelben Eisenhydroxydniederschlags wieder zu Ferrisulfat gelöst wird.

Wie die nachstehend mitgeteilten Versuche ergaben, findet ein solcher Rückgang in der That statt, namentlich wenn die Lösung nicht lange erhitzt war, doch ist er nicht so bedeutend, dass hieraus die höhere Jodzahl erklärt werden könnte; dieselbe muss vielmehr in der Natur des Ferrisalzes liegen.

Es wurden 30 ccm $^1/_{10}$n-Ferrisulfatlösung mit 240 ccm Wasser verdünnt, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt und dann nach rascher Abkühlung vom Niederschlag abfiltriert.

90 ccm des stark sauren Filtrats, welche also 10 ccm des ursprünglich in Arbeit genommenen $^1/_{10}$ n-Ferrisulfats entsprachen, ergaben nach Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodkalium und 24stündigem Stehen 13,9 Prozent freies Jod.

In weiteren 90 ccm des Filtrats wurde das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt; es wurden erhalten:

0,0157 g Fe_2O_3, entsprechend 0,01099 g Eisen
oder 19,66 Prozent

des ursprünglich vorhandenen Eisens: der Niederschlag enthält also 80,34 Prozent der gesamten Eisenmenge.

Während also beim 24stündigen Stehen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage aus Jodkalium 20,2 Prozent Jod erhalten wurden, lieferte die sofort abfiltrierte Flüssigkeit nur noch 13,9 Prozent, was einem Rückgang der Hydrolyse im ersten Falle von 6,3 Prozent Jod oder annähernd 9 Prozent Eisen entspricht; die Differenz für Sulfat gegen Ferrichlorid und Ferribromid ist aber ein Plus von etwa 12 Prozent Jod, ist also doppelt so gross als die durch den Rückgang verursachte Zunahme.

Es war von Interesse, auch in einer 24 Stunden erhitzten Probe die Zusammensetzung der klaren Flüssigkeit zu ermitteln. Dazu wurden 40 ccm $^1/_{10}$ n-Ferrisulfat mit 320 ccm Wasser verdünnt 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und nach rascher Abkühlung vom Niederschlag abfiltriert. Es entsprachen also wiederum je 90 ccm des Filtrats 10 ccm der ursprünglich verwendeten $^1/_{10}$ n-Ferrisulfatlösung.

90 ccm des Filtrats ergaben auf Zusatz von 10 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodid 1,0 Prozent freies Jod. Bei Zusatz des Kaliumjodids zu der trüben Flüssigkeit waren 1.3 Prozent freies Jod erhalten worden. Es ist also nach 24stündiger Erhitzung der Rückgang so unbedeutend, dass er ausser Betracht bleiben kann. Eingehendere Versuche über den Rückgang der Hydrolyse sind S. 53 u. ff. mitgeteilt.

Der Gehalt des Filtrats an Eisen und Schwefelsäure wurde wieder durch Gewichtsanalyse in 180 ccm desselben bestimmt. Dieselbe ergab:

0,0082 g Fe_2O_3 entsprechend 0,00574 g Eisen oder 5,14 Prozent
0.6524 g $BaSO_4$ entsprechend 0.26866 g SO_4 oder 93,46 Prozent
der ursprünglich vorhandenen.

Das Filtrat enthielt also, wie zu erwarten, weniger Eisen und mehr Schwefelsäure als nach einer Stunde Erhitzung, die Hydrolyse war stetig fortgeschritten und der Niederschlag enthielt jetzt 94,86 Prozent des ursprünglichen Eisengehalts, das Filtrat noch 5,14 Prozent, von denen jedoch nur 1 Prozent Jod frei gemacht wurde.

Die Anwesenheit von Ferrisalz im Filtrat war dadurch zu erkennen, dass dasselbe auf Zusatz eines grossen Überschusses Jodkalium Stärkekleister bläute; ebenso trat auf Zusatz von Kaliumferrocyanat starke Blaufärbung ein.

Wie man aus der Tabelle und Kurventafel V. ersieht, nimmt mit zunehmender Erhitzungsdauer auch hier die ausgeschiedene Jodmenge ab, jedoch bei Ferrisulfat erheblich langsamer als bei den anderen beiden Ferrisalzen und ist erst nach 24stündiger Erhitzung für alle drei annähernd gleich. Die Hydrolyse ist also erst dann für diese Salze gleich weit vorgeschritten, ein Resultat, welches bei der Verschiedenheit der electrolytischen Dissociation, bezw. der Avidität der Schwefelsäure einerseits, der Chlor- und Bromwasserstoffsäure andrerseits nicht vorauszusehen war.

Einfluss sehr starker Verdünnungen auf die Hydrolyse von Ferrisulfat.

Da die Menge des nach 24stündigem Erhitzen noch in Lösung gebliebenen Eisens nur gering war, so liess sich annehmen, dass mit zunehmender Verdünnung bei dieser Erhitzungsdauer verhältnismässig bald ein Punkt erreicht wird, wo die Hydrolyse so vollständig geworden ist, dass alles Eisen sich im Niederschlag, die gesamte Schwefelsäure aber im Filtrat befindet und dieses also keine Eisenreaktion mehr giebt. Zur Prüfung dieser Annahme diente eine Reihe von Versuchen, bei welchen nach 24stündiger Erhitzung die Flüssigkeit nach raschem Abkühlen vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat entweder gewichtsanalytisch untersucht oder bei grösseren Verdünnungsgraden colorimetrisch mittelst gelben und roten Blutlaugensalzes

auf die Anwesenheit von Eisen geprüft wurde. Die betreffenden Lösungen enthielten je ein mg-Aequivalent auf die angegebene Menge Wasser, waren also im gleichen Verdünnungsgrade normal; so 10 ccm $^1/_{10}$n- bezw. 1 ccm normal Ferrisulfat auf 100 ccm $= \frac{n}{100}$ Lösung u. s. w.

Die Ergebnisse waren die folgenden:

Je 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf je 100 ccm $H_2O = {}^1/_{100}$n-Lösung.

200 ccm des Filtrats ergaben:

0,0082 g Fe_2O_3 entspr. 0,00574 g Fe oder 5,14 Proz. } der ursprüngl.
0,6524 „ $BaSO_4$ „ 0,26866 „ SO_4 „ 93,46 „ } vorhandenen.

Das Filtrat enthielt etwa gleichviel Ferro- und Ferrisalz.

Je 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf je 200 ccm $H_2O = {}^1/_{200}$n-Lösung.

400 ccm des Filtrats ergaben:

0,0065 g Fe_2O_3 entspr. 0,00455 g Fe oder 4,09 Proz. } der ursprüngl.
0,6693 „ $BaSO_4$ „ 0,275625 „ SO_4 „ 95,88 „ } vorhandenen.

Das Filtrat enthält mehr Ferro- als Ferrisalz.

Je 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf je 500 ccm $H_2O = {}^1/_{500}$n-Lösung.

Die Eisenmenge im Filtrat war zu einer quantitativen Bestimmung zu gering, sie wurde daher nur colorimetrisch geschätzt.

Das Filtrat enthält wenig Ferri-, etwas mehr Ferrosalz.

Je 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf je 1000 ccm $H_2O = {}^1/_{1000}$n-Lösung.

Die colorimetrische Prüfung ergab sehr geringen Gehalt an Ferri-, etwas grösseren an Ferrosalz.

Je 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ auf je 2000 ccm $H_2O = {}^1/_{2000}$n-Lösung.

Die colorimetrische Prüfung ergab noch Spuren von Ferrosalz, Ferrisalz fehlte gänzlich.

Die Hydrolyse des Ferrisulfats ist also in einer $^1/_{2000}$n-Lösung nach 24stündiger Erhitzung vollkommen.

Es zeigt sich auch hierbei, dass der Einfluss der Verdünnung sich zunächst sehr stark geltend macht in der Abnahme des Eisengehalts, dass aber bis zum vollständigen Verschwinden desselben eine sehr grosse Verdünnung erforderlich ist.

Hydrolyse von Ferrisulfat bei 17—18° C.

Während Ferrichlorid und Bromid in der hier zur Verwendung kommenden Verdünnung von $^1/_{90}$n-Lösung bei 17—18° auch nach langer Zeit sich nicht veränderten, schied Ferrisulfat bei dieser Konzentration und Temperatur schon nach wenigen Tagen einen gleichmässigen gelbbraunen Beschlag an den Wänden des Gefässes ab und gleichzeitig färbte sich die vorher hellbräunliche Flüssigkeit mehr und mehr hellgelblich. Diese Erscheinung konnte nur durch fortschreitende Hydrolyse des Ferrisulfats auch bei der verhältnismässig niedrigen Temperatur verursacht werden.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden einige Versuche ausgeführt, in denen je 10 ccm $^1/_{10}$n-Ferrisulfat, verdünnt mit 80 ccm Wasser in Glasstöpselflaschen bei 17—18° die angegebene Zeit stehen blieben. Sodann wurden wie sonst je 10 ccm $^1/_{10}$n-Jodkalium zugegeben und nach 24stündigem Stehen das ausgeschiedene Jod titriert.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Zusatz des Jodkaliums	Freies Jod in Prozenten
sofort	38,2
nach 10 Tagen . .	36,4
„ 20 „ . .	40,2
„ 30 „ . .	41,6

Während also die Menge freien Jods nach 10tägigem Stehen um 1,8 Prozent abgenommen hat, ist sie nach 20 Tagen wieder in die Höhe gegangen und beträgt 2,0 Prozent mehr als

bei sofortigem Jodkaliumzusatz: nach 30 Tagen ist sie noch etwas gestiegen. Vielleicht kann man annehmen, dass während der ersten 10 Tage die Hydrolyse fortschreitet, dass aber später sich die Umkehrung der Reaktion, also ein Rückgang der Hydrolyse vorwiegend geltend macht.

B) Hydrolyse in alkalischer Lösung „Natrolyse".

Bei dem eigentümlichen Verhalten des Ferrisulfats bei der Hydrolyse bot die Untersuchung der Natrolyse ein besonderes Interesse, namentlich die Beantwortung der Frage, ob wie bei den beiden anderen Eisensalzen auch hier die Natrolyse bei kurzer Dauer der Erhitzung höhere Werte an freiem Jod liefert als die Hydrolyse.

Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle und auf Kurventafel VI zusammengestellt.

Ein Aequivalent Ferrisulfat und wechselnde Molekeln Natronhydrat bei verschiedener Dauer der Einwirkung und Temperatur bei gleichbleibendem Volum. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 14°. Gesamtvolum 100 ccm.

Freies Jod in Prozenten.

Dauer der Erwärmung Stunden	Temperatur	1 Aeq. Ferrisulfat + x Mol. Natriumhydroxyd					
		x 0	0,5	1	1,5	2	2,5 Mol.
—	14°	38,3	34,1	26,9	19,0	8,0	0,00
1	100°	20,2	16,8	10.8	8,4	4,5	0,50
2	„	11,6	9,2	5,2	3,8	2,4	0,50
3	„	8,7	6,2	3,1	—	1,7	—
4	„	6,6	3,8	2,2	—	1,0	—
6	„	5,0	3,0	1,8	—	0,7	—
8	„	4,2	2,8	1,1	—	0,4	—
24	„	1,3	0,8	0.6	0,3	—	0,00

Die erste Zeile enthält auch hier wieder die nach einstündigem Stehen bei 14° und darauf folgendem 24stündigem Stehen mit einer Molekel Jodkalium erhaltenen Jodmengen.

Bei 14° bewirkt danach der Zusatz der ersten halben Molekel Natronhydrat eine Abnahme der Jodabscheidung von nur 3,9 Prozent gegenüber neutraler Lösung, während dieselbe bei Ferrichlorid 5,5 Prozent, bei Ferribromid 6,6 Prozent betrug. Bei weiterem Zusatz geht die Jodmenge stetig zurück und wird schon bei einem Zusatze von 2,5 Molekeln Natronhydrat gleich Null, während die beiden anderen Eisensalze bei diesem Punkte noch etwa 5 Prozent Jod abscheiden. Das farblose Filtrat enthält dann noch sehr wenig Eisen, denn es wird sowohl durch gelbes wie rotes Blutlaugensalz, jedoch erst nach dem Ansäuern, blaugrün gefärbt.

Dabei ist zu bemerken, dass schon bei Mitteltemperatur in der Ferrisulfatlösung durch Natronzusatz in allen Verhältnissen sofort ein deutlicher Niederschlag entsteht, während Ferrichlorid und Bromid sich nur stark dunkelbraun färben und klar bleiben oder, bei 2 und 2,5 Molekeln Natronzusatz, nach anfänglicher Trübung schon nach wenigen Stunden sich wieder vollständig klären.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Natrolyse der drei Ferrisalze bei Mitteltemperatur giebt die erste Abteilung „Ohne Erwärmung“ der Tabelle S. 40 und graphisch die Kurventafel VII. Die auf derselben vom Anfangspunkt jeder Kurve nach dem Punkte „3 Molekeln Natriumhydrat“ führende punktierte Linie stellt den theoretischen Verlauf der Natrolyse dar.

Die Kurve, welche das Verhalten des Ferrisulfats bei der Natrolyse bei 14° zum Ausdruck bringt, hat eine ähnliche Form wie jene des Ferrichlorids und -Bromids, liegt jedoch bedeutend tiefer und erreicht schon bei 2,5 Molekeln Natriumhydroxyd die tiefste Absisse.

Auch beim Erhitzen unter Zusatz von Natronhydrat unterscheidet sich Ferrisulfat von den beiden anderen Ferrisalzen. Denn dort waren die abgeschiedenen Jodmengen bei einem Zusatz bis zu 2 Molekeln Natronhydrat nach einer Erwärmungsdauer von einer Stunde beträchtlich höher, als bei gleicher Behandlung

von rein wässriger Lösung, der Zusatz von Natronhydrat hatte also eine Verlangsamung der Hydrolyse zur Folge gehabt. Hier dagegen sind mit Natronhydrat nach einer Stunde Erhitzung die erhaltenen Mengen freien Jods stets geringer als die in rein wässriger Lösung erhaltenen, das Natronhydrat hat also die Hydrolyse gefördert, beziehungsweise die Jodausscheidung verhindert, wie sich dies auch von vornherein erwarten lässt. Auch mit zunehmender Dauer der Erwärmung bleibt in allen Reihen die ausgeschiedene Jodmenge stets hinter der in neutraler Lösung bei gleicher Erhitzungsdauer erhaltenen zurück.

Einen Ueberblick über das Verhalten der drei Eisensalze bei der Natrolyse in den ersten Stunden der Erhitzung, sowie nach 24stündiger Dauer derselben gestattet die folgende Tabelle auf Seite 40.

Hydrolyse und Natrolyse der Ferrisalze.

Zeitdauer der Erhitzung	Molekeln Natronhydrat	Freies Jod in Prozenten.		
		Ferrichlorid	Ferribromid	Ferrisulfat
Ohne Erwärmung	—	60,0	63,8	38,0
	0,5	54,5	56,4	34,1
	1	43,8	46,4	26,9
	1,5	33,9	33,0	19,0
	2	19,7	20,1	8,0
	2,5	5,8	5,7	0,00
Eine Stunde auf 100° erwärmt	—	8,5	7,8	20,2
	0,5	9,8	12,3	16,8
	1	12,0	14,0	10,8
	1,5	10,6	13,3	8,4
	2	8,9	10,7	4,5
	2,5	3,8	3,9	0,5
Zwei Stunden auf 100° erwärmt	—	5,4	5,1	11,6
	0,5	5,2	8,9	9,2
	1	5,9	7,4	5,2
	1,5	7,2	9,6	3,8
	2	6,3	6,8	2,4
	2,5	3,1	3,3	0,5
Drei Stunden auf 100° erwärmt	—	3,8	4,1	8,7
	0,5	4,3	5,9	6,2
	1	3,7	5,8	3,1
	1,5	5,4	6,5	—
	2	5,8	5,8	1,7
	2,5	2,3	2,7	—
24 Stunden auf 100° erwärmt	—	1,0	1,7	1,3
	0,5	0,9	0,8	0,8
	1	0,3	0,3	0,6
	1,5	0,5	0,2	0,3
	2	0,1	0,2	—
	2,5	0,1	0,1	—

C) Hydrolyse der Ferrisalze bei Gegenwart von freien Säuren oder Neutralsalzen der Alkalimetalle.

Nach den vorstehenden Ergebnissen ist Erhitzung in rein wässriger oder alkalischer Lösung, sowie die Natur der an das Metall gebundenen Säure nur auf den anfänglichen Verlauf der Hydrolyse von Einfluss, während nach 24stündiger Erhitzung die Hydrolyse in neutraler Lösung nur wenig höhere Werte an freiem Jod giebt als die Natrolyse und ebenso die Salze aller drei Säuren dann auch etwa den gleichen Grad von Hydrolyse zeigen.

Es war nun von Interesse, auch den Einfluss zu verfolgen, welchen die Anwesenheit von freien Säuren oder Neutralsalzen der Alkalimetalle auf den Verlauf der Hydrolyse der Eisensalze ausübt.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise ausgeführt wie seither, nur trat natürlich an Stelle des Natronhydrats ein Zusatz steigender Aequivalente freier Säure oder Alkalineutralsalz.

Die Messung der Hydrolyse geschah ebenfalls durch Bestimmung der Jodmenge, welche nach der gewünschten Dauer der Erwärmung von der betr. Lösung aus einer mg-Molekel Kaliumjodid in 24 Stunden noch in Freiheit gesetzt wird. Zum Vergleich wurde stets wieder die von einer nicht erwärmten gleichen Lösung aus einer mg-Molekel Jodkalium frei gemachte Jodmenge ermittelt.

Die erforderlichen Lösungen

wurden halbnormal hergestellt und daraus bei Bedarf $^1/_{10}$ n-Lösung. durch entsprechende Verdünnung bereitet.

$^1/_2$ n-Kaliumchloridlösung

37,20 g reines trockenes Kaliumchlorid wurden zum Liter gelöst.

$^1/_2$ n-Kaliumsulfatlösung

43,47 g reines scharf getrocknetes Kaliumsulfat zum Liter gelöst.

$^1/_2$ n-Kaliumacetatlösung.

Ein Liter dieser Lösung wurde erhalten durch Mischen von je 500 ccm n-Essigsäure und 500 ccm n-Kaliumkarbonat. Es wurden demzufolge 500 ccm n-Essigsäure mit der berechneten Menge, 34,477 g, reinsten frisch geglühten Kaliumkarbonats, in Wasser gelöst, allmählich versetzt und die Mischung längere Zeit zur Vertreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde zum Liter ergänzt.

20 ccm der Lösung mit Phenolphtaleïn versetzt gebrauchten zur Rötung nur 0,1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronhydrat, die Lösung konnte also als neutral betrachtet werden und enthielt 48,945 g Kaliumacetat im Liter.

Es wurden hier folgende Versuchsreihen ausgeführt:

I. Hydrolyse der Ferrisalze bei Gegenwart freier Säure.

a) Ein Aequivalent **Ferrisulfat** mit steigenden Aequivalenten **Schwefelsäure.**

b) Ein Aequivalent **Ferrichlorid** mit steigenden Aequivalenten freier **Salzsäure.**

II. Hydrolyse der Ferrisalze bei Gegenwart von Neutralsalzen der Alkalimetalle.

1) **Hydrolyse eines Aequivalents *Ferrisulfat* bei Gegenwart steigender Aequivalente**

a) von Kaliumsulfat,

b) „ Kaliumchlorid,

c) „ Kaliumacetat.

2) **Hydrolyse eines Aequivalents *Ferrichlorid* bei Gegenwart steigender Aequivalente**

a) von Kaliumchlorid,

b) „ Kaliumsulfat,

c) „ Kaliumacetat.

I. Hydrolyse der Ferrisalze bei Gegenwart freier Säuren.

a) Ein Aequivalent *Ferrisulfat* mit steigenden Aequivalenten freier *Schwefelsäure* bei 18° resp. 100°.

Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

$$1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + x\frac{H_2SO_4}{2} \xrightarrow{100^\circ} \ldots\ldots + 1\ KJ.$$

Freies Jod in Prozenten.

x-Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°	
		1 Stunde	24 Stunden
0 $\frac{H_2SO_4}{2}$	41,4	22,0	1,3
1 „ „	42,8	28,7	4,2
2 „ „	41,4	34,0	8,7
2,5 „ „	40,6	38,6	16,6
3 „ „	40,2	39,5	31,7
5 „ „	35,9	36,5	36,7
10 „ „	34,2	33,3	34,3

Es tritt also ohne Erwärmung bei Zusatz eines Aequivalents Schwefelsäure eine geringe Zunahme der Jodausscheidung ein; eine Steigerung des Säurezusatzes bewirkt jedoch, wie früher von Karl Seubert und Rohrer[1]) bei Untersuchung des Ferriacetats mit Schwefelsäurezusatz schon beobachtet, einen Rückgang des freien Jods.

Beim Erwärmen tritt bei einem Zusatz von 1 Aequivalent Schwefelsäure sofort derselbe ockergelbe Niederschlag auf, wie in rein wässriger Lösung; derselbe ist aber bei 2 Aequivalenten Säure schon sehr gering und bleibt bei 2,5 Aequivalenten sowohl nach einstündiger, als selbst bei 24stündiger Erwärmung ganz aus; höchstens bildet sich an den Wänden des Gefässes am Flüssigkeitsspiegel ein brauner Ring. Die Anwesenheit von einem bis drei Aequivalenten Schwefelsäure hat sowohl nach

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 7, 399. Inaug.-Dissert. Tübingen 1894.

einstündiger wie 24stündiger Erhitzung eine bedeutend geringere Hydrolyse zur Folge als die in neutraler Lösung eintretende. Bei 3 Aequivalenten Säure ist die Jodmenge nach einstündiger Erhitzung noch fast dieselbe und nach 24 Stunden ist sie nur um etwa 8 Prozent geringer als ohne Erhitzung.

Bei 5 und 10 Aequivalenten Säure geht die Hydrolyse beim Erkalten sofort zurück oder tritt überhaupt nicht mehr ein, denn die gefundene Jodmenge ist nach Erwärmung noch etwa ebenso gross wie ohne solche.

b) **Ein Aequivalent *Ferrichlorid* mit steigenden Aequivalenten freier *Salzsäure* bei 18 resp. 100°.**

Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

$1\ FeCl_3 + x\ HCl\ 100^0 \ldots\ldots + 1\ KJ.$

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°	
		1 Stunde	24 Stunden
0 HCl	64,0	8,5	1,1
1 „	69,1	8,9	1,8
2 „	69,2	66,6	opal. 2,8 klar 64
2.5 „	69,3	67,8	(3.0 trüb rotbraun 64,4 klar hellgelb
3	69,2	68,0	65,7
5	68,7	67,5	67,0
10	66,2	66,5	64,6

Ohne Erwärmung bewirkt der Zusatz von Salzsäure bis zu 3 Aequivalenten eine Zunahme des freien Jods von etwa 5 Prozent gegenüber neutraler Lösung, wie dies auch aus früheren ähnlichen Versuchen von Karl Seubert und A. Dorrer[1]) hervorgeht.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **5**, 345 und 425:
„es ergaben in 5 Stunden bei 12°
$1\ FeCl_3 + 1\ KJ = 49{,}7$ Proz. $1\ FeCl_3 + 1\ HCl + 1\ KJ = 58{,}6$ Proz.
freies Jod".

Für 5 und 10 Aequivalente ist dann eine kleine aber steigende Abnahme des freien Jods bemerkbar.

Bei Erwärmung auf 100° waren die Flüssigkeiten mit einem Aequivalent Salzsäure schon nach einer Stunde opalisierend rotbraun und nach 24 Stunden stark opalisierend rotbraun geworden, also ganz wie neutrale Lösung (Bildung von Péan de St. Gilles' Hydrat).

Die Proben mit 2 Aequivalenten Säure blieben bei einstündiger Erwärmung klar und strohgelb, nach 24 Stunden aber war die Mehrzahl derselben ebenfalls opalisierend rotbraun geworden, einige jedoch waren völlig klar und hellgelb geblieben. Ein äusserer Grund für dieses verschiedene Verhalten war nicht zu erkennen; auch gelang es nicht, die klaren Proben durch Zusatz von frisch gefälltem Eisenhydroxyd oder von opalisierender Flüssigkeit in solche überzuführen.

Der Unterschied im Jodausscheidungsvermögen beider Proben war sehr gross: während die trübe Flüssigkeit nur noch 2,8 Prozent Jod ausschied, wurden bei klarer Flüssigkeit 64 Prozent Jod frei.

Die Proben mit 2,5 Aequivalenten Salzsäure blieben dagegen (mit einer einzigen Ausnahme) alle klar und hellgelb, ebenso diejenigen mit noch grösserem Säurezusatz.

Nach den gefundenen Jodmengen lässt sich sagen, dass ein Aequivalent Salzsäure die Hydrolyse kaum beeinträchtigt. Bei 2 Aequivalenten Säure tritt nach einer Stunde nur sehr geringe und nach 24 Stunden, wie oben bemerkt, nur in einer Anzahl von Fällen bedeutende Hydrolyse ein, während die anderen, klaren Proben nur unbedeutende Hydrolyse zeigen. Ebenso zeigten die klaren Proben bei 2,5 Aequivalenten Säurezusatz nur sehr geringe Hydrolyse, insofern fast dieselbe Jodmenge erhalten wurde, wie mit der vorher nicht erhitzten neutralen Eisenlösung. Von 3 Aequivalenten an zeigt die Flüssigkeit nur noch sehr geringe Hydrolyse wie dies ähnlich schon Seubert und Dorrer[1]) fanden.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **5**, 425.

Versuche über die Hydrolyse von Ferribromid bei Gegenwart freier Säure wurden wegen der Möglichkeit einer freiwilligen Oxydation der Bromwasserstoffsäure in erhöhter Temperatur nicht vorgenommen.

II. Hydrolyse der Ferrisalze bei Gegenwart von Neutralsalzen der Alkalimetalle.

1) Ferrisulfat.

a) Steigende Aequivalente **Kaliumsulfat** und ein Aequivalent **Ferrisulfat** bei wechselnder Einwirkungsdauer bei 18 resp. 100°. Danach 24-stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

$$1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + x\,\frac{K_2SO_4}{2}\ 100^0\ \ldots\ldots + 1\ KJ.$$

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente		Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100° in Stunden						
			1	2	3	4	6	8	24
0	$\frac{K_2SO_4}{2}$	41,4	22,5	11,6	8,7	6,6	5,0	4,2	1,3
3	„	31,8	17,5	10,2	7,0	5.2	3,0	2,5	1,3
30	„	16,6	4,6	—	1,5	—	—	—	0,2

Die Flüssigkeit blieb mit 3 Aequivalenten Kaliumsulfat in Mitteltemperatur klar, bei Erwärmung schied sie den öfter erwähnten gelben Niederschlag ab; bei 30 Aequivalenten Kaliumsulfat wurde die Probe schon in der Kälte trübe und gab in der Wärme reichlichen Niederschlag von rotgelber Farbe.

Ohne Erwärmung drückt, wie aus der Tabelle ersichtlich, der Zusatz von Kaliumsulfat auch hier die Menge freien Jodes bedeutend herab, wie dies für Ferrinitrat und Kaliumsulfat schon früher von Stanojewitsch[1]) nachgewiesen worden ist.

[1]) Inaugural-Dissert., Tübingen 1896.

Bei Erwärmung findet bei Zusatz von 3 Aequivalenten Kaliumsulfat eine nur wenig geringere, bei 30 Aequivalenten dagegen eine bedeutend geringere Jodabscheidung statt als in rein wässriger Lösung. Der Zusatz von Kaliumsulfat wirkt also demjenigen von freier Schwefelsäure entgegengesetzt, er vermindert die Jodabscheidung, befördert also wohl die Hydrolyse.

b) Steigende Aequivalente **Kaliumchlorid** und ein Aequivalent **Ferrisulfat** bei wechselnder Dauer der Einwirkung bei 18 resp. 100°. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolumen 100 ccm.

$$1\ Fe\left(\begin{matrix}SO_4\\2\end{matrix}\right)_3 + x\ KCl\ 100^0 \ldots\ldots + 1\ KJ.$$

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°	
		1 Stunde	24 Stunden
0 KCl	41,4	22,0	1,3
3 „	43,0	21,8	1,8
30 „	48,2	25,1	4,6

Die Flüssigkeit blieb mit 3 Aequivalenten Kaliumchlorid bei Mitteltemperatur klar und gab in der Wärme den bekannten gelben Niederschlag. Mit 30 Aequivalenten wurde sie in der Kälte trüb und gab beim Erwärmen braungelben Niederschlag.

Bei Mitteltemperatur bewirkt also, wie aus der Tabelle hervorgeht, die Gegenwart von Kaliumchlorid sowohl in geringen als grösseren Mengen eine beträchtliche Erhöhung der Jodausscheidung. Analoge Versuche sind für Eisenchlorid[1]), Kaliumchlorid und Jodkalium, sowie für Ferrinitrat[2]), Kaliumchlorid

[1]) A. Dorrer, Inaug.-Dissert. Tübingen, 1893.
[2]) D. Stanojewitsch, Inaug.-Dissert., Tübingen 1896.

und Jodkalium schon früher von Seubert in Gemeinschaft mit Dorrer und Stanojewitsch ausgeführt worden und hatten in beiden Fällen eine Abnahme des freien Jods mit wachsenden Mengen Chlorkalium ergeben.

Beim Erwärmen üben 3 Aequivalente Kaliumchlorid fast keinen Einfluss auf die Hydrolyse aus. Bei 30 Aequivalenten dagegen ist die Hydrolyse sowohl nach einstündiger wie 24-stündiger Erwärmung ziemlich geringer als in rein wässriger Lösung. Kaliumchlorid wirkt also bei Mitteltemperatur wie auch bei 100° erhöhend auf die Jodausscheidung.

c) Steigende Aequivalente **Kaliumacetat** und ein Aequivalent **Ferrisulfat** bei wechselnder Dauer der Einwirkung bei 18 bezw. 100°. Danach 24-stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

$$1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + x\ \text{K-ac.}\ 100^\circ \ldots\ldots + 1\ KJ.$$

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°		
		1 Stunde	2 Stunden	24 Stunden
0 K.-acetat	42,0	22,0	12,5	1,3
1 „	29,0	14,0	7,0	0,7
2 „	10,0	5,9	3,4	0,2
2,5 „	1,2	1,1	1,0	0,1
3 „	0,00	0,00	0,00	0,00

Bei Mitteltemperatur färbte sich die Flüssigkeit mit 1 und 2 Aequivalenten Kaliumacetat sofort dunkelbraun und blieb zunächst klar, schied aber nach wenigen Minuten einen gelben Niederschlag aus, der beim Erwärmen der Flüssigkeit gelbrot wurde; nach 24stündiger Erwärmung war die Flüssigkeit farblos.

Mit 2,5 und 3 Aequivalenten Kaliumacetat schied die in der Kälte anfänglich rotbraune klare Flüssigkeit nach wenigen Minuten rotbraune Flocken ab, die überstehende Flüssigkeit war dann farblos.

Ohne Erwärmung verringert der Zusatz von Kaliumacetat, wie die Tabelle zeigt, die Ausscheidung des Jods und zwar nimmt dieselbe mit wachsender Menge des Kaliumacetats rasch ab und ist schon bei 2.5 Aequivalenten fast und bei 3 Aequivalenten vollständig verschwunden.

Ebenso nimmt beim Erwärmen mit steigender Menge des Kaliumacetats die Jodmenge rasch ab, ohne doch nach 24stündiger Erwärmung vollständig verschwunden zu sein.

2) Ferrichlorid.

a) Steigende Aequivalente **Kaliumchlorid** und ein Aequivalent **Ferrichlorid** bei wechselnder Dauer der Einwirkung bei 18 bezw. 100 °. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18 °. Gesamtvolum 100 ccm.

1 $FeCl_3$ + x KCl 100° . . . . . + 1 KJ.

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmnng	Dauer der Erwärmung auf 100 °	
		1 Stunde	24 Stunden
0 KCl	64,0	8,5	1,1
3 „	63,4	12,3	1,7
10 „	61,3	13,9	5,0
30 „	58.6	17,7	8,7

Bei Mitteltemperatur blieb die Flüssigkeit mit Kaliumchlorid in allen Verhältnissen klar und hellgelb.

Beim Erwärmen wurde die Flüssigkeit mit 3 und 10 Aequivalenten Kaliumchlorid nach 1 Stunde dunkelbraun klar, nach 24 Stunden trüb rotbraun mit geringem Bodensatz. Mit 30 Aequi-

valenten zeigte sich schon nach 1 Stunde ein brauner Bodensatz, der nach 24 Stunden noch zugenommen hatte: die Flüssigkeit war dann hellgelb.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bewirken bei Mitteltemperatur steigende Mengen Kaliumchlorid Abnahme der Ausscheidung freien Jodes, übereinstimmend mit den schon erwähnten früheren Versuchen von Stanojewitsch.

Im Gegensatz dazu steigt bei Erwärmung die Jodmenge mit wachsenden Aequivalenten Kaliumchlorid beträchtlich über die bei rein wässriger Lösung erhaltenen Werte und auch nach 24stündiger Erhitzung ist dieselbe beträchtlich höher als dort.

Kaliumchlorid verlangsamt also die Hydrolyse beträchtlich und verhindert die Vollständigkeit derselben.

b) Steigende Aequivalente **Kaliumsulfat** und ein Aequivalent **Ferrichlorid** bei wechselnder Dauer der Einwirkung bei 18 bezw. 100°. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Kaliumjodid bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

$$1\ FeCl_3 + x\frac{K_2SO_4}{2}\ 100^0\ \ldots\ldots + 1\ KJ.$$

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°		
		1 Stunde	2 Stunden	24 Stunden
0 $\frac{K_2SO_4}{2}$	64,0	8,5	5,4	1,1
1 „	54,1	25,2	18,0	2,8
2 „	46.7	24,9	20,4	2,5
3 „	41,7	22,2	17,0	2,7
15	21,1	10,3	5,7	0,5

Die Flüssigkeit wurde bei Mitteltemperatur mit Kaliumsulfat in allen Verhältnissen zuerst dunkler und schied bald einen reichlichen ockergelben Niederschlag aus, die Flüssigkeit war dunkelbraun.

Ohne Erwärmung ist auch hier, wie schon früher beim Ferrisulfat als Folge des Zusatzes von Kaliumsulfat eine sehr beträchtliche Abnahme des freien Jods zu bemerken, die mit wachsenden Mengen Kaliumsulfat sich vergrössert.

Bei Erwärmung dagegen ist die Jodmenge bei Kaliumsulfatzusatz eine beträchtlich grössere als die in rein wässriger Lösung erhaltene: sie ist am höchsten bei Zusatz eines Aequivalents Kaliumsulfat und fällt mit steigenden Mengen desselben sowohl bei ein- wie bei 24stündiger Erwärmung.

Kleine Mengen Kaliumsulfat bewirken also eine Verlangsamung der Hydrolyse des Ferrichlorids, grössere Mengen aber beschleunigen dieselbe, wie sich dies auch beim Ferrisulfat gezeigt hatte.

Nach einer Stunde Erwärmung wird bei 1 und 2 Aequivalenten Kaliumsulfat fast gleich viel Jod frei und bei zweistündiger Erwärmung ist bei Zusatz von 2 Aequivalenten die ausgeschiedene Jodmenge grösser als bei einem Aequivalent; eine genügende Erklärung für diese Unregelmässigkeit war nicht zu finden.

c) Steigende Aequivalente **Kaliumacetat** und ein Aequivalent **Ferrichlorid** bei wechselnder Dauer der Einwirkung bei 18 bezw. 100°. Danach 24stündiges Stehen mit einer Molekel Jodkalium bei 18°. Gesamtvolum 100 ccm.

1 $FeCl_3$ + x K-ac 100° . . . . . + 1 KJ.

Freies Jod in Prozenten.

x = Aequivalente	Ohne Erwärmung	Dauer der Erwärmung auf 100°		
		1 Stunde	2 Stunden	24 Stunden
0 K-acetat	64,0	8,5	5,4	1,1
1	45,8	11,4	8,1	0,7
2	21,7	9,9	6,1	0,6
2,5	9,2	5,5	4,0	0,1
3	0,7	0,2	0,00	—
15	0,00	0,00	—	—

Bei Mitteltemperatur war die Flüssigkeit mit 1 bis 3 Aequivalenten Kaliumacetat klar dunkelbraun, mit 15 Aequivalenten erschien sofort ein starker flockiger Bodensatz und die überstehende Flüssigkeit war farblos. Bei ein- und zweistündiger Erwärmung mit 1 bis 2,5 Aequivalenten Kaliumacetat bleibt die Flüssigkeit klar und dunkelbraun, bei 24stündiger Erwärmung wird sie trüb rotbraun. Bei einem Gehalt von 3 Aequivalenten tritt schon nach einstündiger Erwärmung ein flockiger brauner Niederschlag auf und die Flüssigkeit ist farblos.

Ohne Erwärmung verringert also, wie die Tabelle zeigt, der Zusatz von Kaliumacetat, wie bei Ferrisulfat, die Ausscheidung des Jods; dieselbe nimmt mit steigenden Aequivalenten Kaliumacetat rasch ab und ist bei 3 Aequivalenten schon fast ganz verschwunden.

Bei kürzerer Dauer der Erwärmung ist die Jodmenge bei 1 und 2 Aequivalenten Kaliumacetat noch etwas grösser und erst bei 2,5 Aequivalenten wenig geringer als bei rein wässriger Lösung. Nach 24stündiger Erwärmung ist die Menge des ausgeschiedenen Jods bei 1 bis 2,5 Aequivalenten nur noch sehr gering.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze auf den Verlauf der in dieser Arbeit untersuchten Reactionen lässt sich also nur ganz im allgemeinen folgendes sagen: Der Zusatz derselben wirkt bei gleichartigem Säurerest im Ferrisalz und Alkalisalz bei gewöhnlicher Temperatur vermindernd auf die Jodausscheidung, in erhöhter Temperatur jedoch in verschiedenem Sinne: beim Sulfat vermindernd, beim Chlorid erhöhend.

Ein Zusatz eines Alkalisalzes zu einem Ferrisalz mit anderem Säurerest beeinflusst die Jodausscheidung in gewöhnlicher Temperatur in dem Sinne, dass die Jodmenge sich jener des Ferrisalzes nähert, das den gleichen Säurerest enthält wie das Alkalisalz; so tritt bei Ferrisulfat durch Zusatz von Kalium-

chlorid eine Erhöhung der Jodzahl ein; bei 100° ist die Einwirkung eine wechselnde, da hier das Verhalten der betreffenden Ferrisalze für sich in der Wärme noch in Betracht kommt. Ein Zusatz von Kaliumacetat bewirkt fast ausnahmslos starke Verminderung der Jodausscheidung und in der Wärme und von 3 Molekeln Kaliumacetat auf 1 Aequivalent Ferrisalz ab ein Verschwinden derselben, also Ausfällung des Eisens, wie dies ja durch die analytische Praxis schon lange erprobt ist.

Es zeigen gerade diese Versuche wieder recht deutlich, wie verwickelt sich diese, auf den ersten Blick so einfachen Reactionen bei näherer Untersuchung gestalten und dass einer deductiven Behandlung des Problems noch erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

D) Rückgang der Hydrolyse.

Bei der Hydrolyse des Ferrisulfats hatte sich ergeben, dass nach einstündiger Erwärmung während des darauf folgenden Stehenlassens der Flüssigkeit im Contact mit dem Niederschlag ein erheblicher Rückgang der Hydrolyse im Sinne einer Rückbildung von Ferrisulfat stattfindet. Wie dort ausgeführt, waren nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit mit Niederschlag und Jodkalium 20.2 Prozent, bei der gleichen Behandlung des Filtrats allein aber nur 13,9 Prozent Jod erhalten worden: die Differenz zwischen beiden Werten kann als relativer Massstab für den Rückgang der Hydrolyse innerhalb dieser 24 Stunden gelten.

Es wurde nun im Folgenden der Rückgang der Hydrolyse der drei Eisensalze auch für längere Zeiträume und nach verschiedener Dauer der Erhitzung, sowie mit und ohne Zusatz von freier Säure untersucht und zwar:

1) Rückgang der Hydrolyse von **Ferrisulfat.**
2) „ „ „ „ **Ferrichlorid.**
3) „ „ „ „ **Ferribromid.**

Ausführung der Versuche.

10 ccm $^1/_{10}$ n-Ferrisalzlösung und 80 ccm Wasser, bezw. auch steigende Aequivalente freie Säure wurden die angegebene Zeit im Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen die trübe Flüssigkeit einmal sofort mit Jodkalium versetzt und nach 24stündigem Stehen bei 15° das frei gewordene Jod titriert, in den übrigen Versuchen aber blieb die Flüssigkeit mit dem Niederschlag vor dem Zufügen des Kaliumjodids die angegebene Zeit stehen bei 17—18°, worauf auch hier Jodkalium zugegeben und nach 24 Stunden titriert wurde. Das Gesamtvolum betrug auch hier stets 100 ccm.

1. Rückgang der Hydrolyse des Ferrisulfats.

a) Nach *einstündiger* Erwärmung.

10 ccm $^1/_{10}$n-Ferrisulfat und 80 ccm Wasser eine Stunde erhitzt und nach Ablauf der jeweils angegebenen Zeit 10 ccm $^1/_{10}$n-Kaliumjodid zugesetzt. Zum Vergleich ist auch die mit der sofort filtrierten Flüssigkeit (s. S. 33) erhaltene Jodmenge beigesetzt. Die Differenz zwischen diesem Wert und der bei sofortigem Zusatz des Jodkaliums zur trüben Flüssigkeit und 24stündigem Stehen derselben erhaltenen Jodmenge stellt dann den relativen Rückgang der Hydrolyse während der ersten 24 Stunden dar.

Zusatz des Jodkaliums	Freies Jod in Prozenten
zur sofort filtrierten Flüssigkeit .	13,9
zur trüben Flüssigkeit, sofort . .	20,2
„ „ „ nach 24 Stunden	25,0
„ „ „ „ 4 Tagen .	27,3
„ „ „ „ 6 „ .	28,0
„ „ „ „ 12 „ .	29,7
„ „ „ „ 15 „ .	30,5

Auf Kurventafel VIII giebt die Kurvenlinie a diese Werte graphisch wieder; dieselbe geht ebenfalls von dem Wert 13,9 % für sofort filtrierte Flüssigkeit aus.

Die Hydrolyse geht also während des ersten und zweiten Zeitraums von je 24 Stunden annähernd gleich rasch, späterhin aber bedeutend langsamer zurück. Bei der Annahme, dass die Hydrolyse auch weiterhin mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit zurückgeht, wie während der Zeit vom sechsten bis fünfzehnten Tag, wären zur Erreichung desselben Zustandes wie vor der Erhitzung (38—40 % Jod) etwa 42 Tage erforderlich.

b) Nach *24stündiger* Erwärmung.

Die Ausführung der Versuche geschah ganz ebenso, wie oben beschrieben, nur wurde hier 24 Stunden erhitzt.

Zusatz des Kaliumjodids	Freies Jod in Prozenten
sofort	1,3
nach 48 Stunden . .	2,3
„ 5 Tagen . . .	2,8
„ 10 „ . . .	3,5
„ 15 „ . . .	4,4
„ 25 „ . . .	6,6
„ 40 „ . . .	9,0

Die hier erhaltenen Werte sind bis zu 15 Tagen auf Kurventafel VIII als Linie b, und vollständig auf Kurventafel IX als Linie $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$, in der Abscisse auf die Hälfte des sonstigen Massstabs verkleinert, eingetragen: es erscheint danach der Rückgang der Hydrolyse als eine lineare Funktion der Zeit und durch graphische Extrapolation ergiebt sich unter dieser Voraussetzung, dass der gleiche Zustand wie vor der Erhitzung nach 168 Tagen erreicht sein würde.

c) Nach 24stündiger Erwärmung bei Anwesenheit von freier Säure.

Es war zu erwarten, dass der Rückgang der Hydrolyse bei Gegenwart von überschüssiger freier Säure ein erheblich rascherer ist. In analoger Weise wie vorher wurden Versuche angestellt.

jedoch unter Zusatz von 10. 20 und 25 ccm $^1/_{10}$n-Schwefelsäure, die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt und auf Kurventafel VIII unter c eingetragen; die einzelnen Linien sind mit der Anzahl der zugesetzten Aequivalente Schwefelsäure bezeichnet.

Freies Jod in Prozenten.

Zusatz des Jodkaliums	1 Aeq. Ferrisulfat und x Aeq. Schwefelsäure			
	x = 0	1	2	2,5
sofort . . .	1,3	4,2	8,7	16,6
nach 2 Tagen	2,3	5,1	9,8	18,2
„ 5 „	2,8	6,1	11,3	18,4
„ 10 „	3,5	8,0	12,6	18,6
„ 15 „	4,4	9,5	14,0	18,5
Gesamtrückgang in 15 Tagen	3,2	5,3	5,3	2,0

Die Tabelle und Kurventafel VIII ergeben, dass entgegen der Erwartung der Rückgang der Hydrolyse in saurer Lösung nur wenig rascher verläuft, als in rein wässriger Flüssigkeit; es geht ferner daraus hervor. dass die Schnelligkeit dieses Rückganges nicht mit steigenden Aequivalenten Schwefelsäure wächst. denn sie ist dieselbe bei einem wie bei zwei Aequivalenten.

Bei 2,5 Aequivalenten Säure endlich findet ein bemerkenswerter Rückgang überhaupt nur in den ersten zwei Tagen statt und der Gesamtrückgang ist ein geringerer als bei 1 und 2 Aequivalenten. Es scheint. als ob bei einem Zusatz von 2.5 Aequivalenten Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Schliesslich zeigt besonders die Kurventafel deutlich, dass auch bei Anwesenheit freier Säure der Rückgang der Hydrolyse sehr annähernd eine lineare Funktion der Zeit ist.

Beim Erwärmen von Ferrisulfat in neutraler, in schwach saurer und in Neutralsalz enthaltender Lösung entstand, wie schon öfter erwähnt. ein ockergelber Niederschlag. Schon bei

Mitteltemperatur entstand ein solcher bei den Versuchen mit Ferrichlorid und Kaliumsulfat und war auch bei früheren Arbeiten Seuberts und seiner Schüler[1]) schon einigemal beim Vermischen von Eisensalzen mit Kaliumsulfat bei Mitteltemperatur beobachtet und analysiert worden; er zeigte dabei geringen Schwefelsäuregehalt. Der beim Erwärmen von verdünnten Ferrisulfatlösungen entstehende Niederschlag ist nach Scheerer[2]) neuntelschwefelsaures Eisenoxyd $3Fe_2O_3 . SO_3 + 8H_2O$. Vielleicht ist die Bildung dieses oder eines noch schwefelsäurereicheren Niederschlags bei einstündiger Dauer der Erwärmung die Ursache des raschen Rückgangs der Hydrolyse während der ersten 2mal 24 Stunden (S. 33 und 54).

2. Rückgang der Hydrolyse des Ferrichlorids.

Da Ferrisulfat nach 24stündiger Erhitzung beim Stehenlassen einen erheblichen Rückgang der Hydrolyse zeigte, so konnte man einesteils erwarten, dass ein solcher auch bei Ferrichlorid eintreten und bei der erheblich grösseren Avidität der Chlorwasserstoffsäure sogar noch etwas stärker sein werde. Andernteils aber giebt Krecke[3]) an, dass in wie angegeben behandelten „Ferrichloridlösungen von weniger als 1 Prozent Chloridgehalt Base und Säure nach dem Abkühlen fortwährend geschieden bleiben; erst nach Zusatz bedeutender Mengen Salzsäure bildet sich wieder Eisenchlorid". Danach wäre allerdings zu erwarten gewesen, dass in den bei dieser Arbeit verwendeten, meist $^1/_{90}$ normalen Lösungen, die nur 0.18 Prozent Ferrichlorid enthielten, ein irgend bemerkenswerter Rückgang nicht stattfindet.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in ganz analoger Weise, wie bei Ferrisulfat beschrieben, angestellt.

---

[1]) R. Rohrer, Inaug.-Diss. Tübingen 1894; Zeitschr. für anorg. Chemie **7**, 399. D. Stanojewitsch, Inaug.-Diss. Tübingen 1896.

[2]) Poggendorfs Annalen **44**, 453; Graham-Otto **2**, Abt. 4, 621.

[3]) Graham-Otto, Bd. 2, Abt. 4, 563, aus: Journal für praktische Chemie [2] 3, 286.

a) Nach 24stündiger Erwärmung.

10 ccm $^1/_{10}$ n-Ferrichlorid und 80 ccm Wasser 24 Stunden erhitzt und nach Ablauf der jeweils angegebenen Zeit 10 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodid zugesetzt.

Zusatz des Kaliumjodids	Freies Jod in Prozenten
sofort	1,2
nach 2 Tagen . .	1,8
„ 10 „ . . .	3,3
„ 15 „ . . .	4,2
„ 22 „ . . .	5,6
„ 40 „ . . .	8,2
„ 50 „ . . .	9,9

Diese Werte sind, wieder in der Abscisse auf die Hälfte verkleinert, vollständig auf Kurventafel IX als Linie $FeCl_3$ eingetragen und ausserdem noch bis zu 15 Tagen auf Kurventafel X als Linie 0 enthalten.

Wie man sieht, bewegt sich auch dieser Rückgang in einer Geraden aufwärts, ist auch eine Funktion der Zeit.

In demselben Zeitraum von 40 Tagen ist der Rückgang bei Ferrichlorid etwa ebenso gross wie bei Ferrisulfat, die Avidität der Säure kommt also für den Rückgang in rein wässriger Lösung nicht in Betracht.

Ferner ist danach die Angabe von Krecke dahin zu berichtigen, dass auch in Lösungen von 0,18 Prozent Chloridgehalt noch eine wenn auch nur langsame, so doch recht gut nachweisbare Wiedervereinigung von Säure und Base stattfindet.

b) Nach 24stündiger Erwärmung bei Anwesenheit von freier Säure.

Die Ausführung dieser Versuche geschah wie schon öfter beschrieben unter Zusatz von 10, 20 und 25 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure.

Freies Jod in Prozenten.

Zusatz des Jodkaliums	1 Aeq. Ferrichlorid und x Aeq. Salzsäure.			
	x = 0	1	2	2,5
sofort	1,2	1,7	2,8	64,4
nach 2 Tagen	1,8	2,7	—	65,5
„ 5 „	2,4	4,0	5,1	66,3
„ 10 „	3,3	6,0	—	65,3
„ 15 „	4,2	7,5	8,3	63,9
Gesamtrückgang in 15 Tagen	3,0	5,8	5.5	—

Die Ergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt und auf Kurventafel X in der Ordinate aufs doppelte des sonstigen Maassstabs vergrössert eingetragen: die den einzelnen Linien beigesetzten Zahlen bedeuten die Anzahl der zugesetzten Aequivalente Salzsäure. Da jedoch bei 2.5 Aequivalenten ein Rückgang fast nicht mehr stattfindet. wurde eine Kurve für denselben nicht eingezeichnet. Wie schon oben gesagt. blieb ein Teil der Proben mit 2 Aequivalenten Salzsäure klar und zeigte fast keine Hydrolyse mehr: für die Beobachtung des Rückgangs wurden daher nur trübe Proben verwendet.

Auch hier verläuft, wie bei Ferrisulfat, der Rückgang der Hydrolyse bei einem Zusatz von 1 und 2 Aequivalenten Säure nur wenig rascher als in neutraler Lösung und ist für ein oder für zwei Aequivalente Salzsäure kaum verschieden: dieses Verhalten ist namentlich sehr deutlich aus Kurfentafel X zu ersehen. Bei einem Zusatz von 2.5 Molekeln Salzsäure ist von vornherein die Hydrolyse durch Erwärmen. wie schon erwähnt. eine sehr unbedeutende. so dass stets annähernd der gleiche Wert an freiem Jod erreicht wird.

3. Rückgang der Hydrolyse des Ferribromids.

Da Ferrichlorid und -Bromid bei der Hydrolyse sich ganz ähnlich verhalten, so bot es Interesse zu untersuchen, ob auch der Rückgang der Hydrolyse des Ferribromids demjenigen des Ferrichlorids ähnlich verläuft.

Nach 24stündiger Erwärmung.

10 ccm $^1/_{10}$ n-Ferribromid und 80 ccm Wasser 24 Stunden erhitzt und nach Ablauf der jeweils angegebenen Zeit 10 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodid zugesetzt.

Zusatz des Kaliumjodids	Freies Jod in Prozenten
sofort	1,5
nach 10 Tagen . . .	5,9
„ 15 „ . . .	6,8
„ 20 „ . . .	7,7
„ 40 „ . . .	10,6

Diese Werte sind in Kurventafel IX in der Abscisse auf die Hälfte verkleinert unter der Bezeichnung $FeBr_3$ eingetragen.

Wie früher besprochen, leistet Ferribromid der Hydrolyse bei 100° (von 3 Stunden an) einen etwas grösseren Widerstand als Ferrichlorid: dementsprechend ist jetzt der Rückgang der Hydrolyse bei Ferribromid etwas rascher als bei Ferrichlorid, sowie bei Ferrisulfat. Er beträgt als Prozente Jod:

	in 15 Tagen	in 40 Tagen
bei Eisenbromid	5,3 %	9,1 %
„ Eisenchlorid	4,0 %	7,0 %
„ Ferrisulfat	3,2 %	7,7 %

Derselbe ist hier nicht mehr eine lineare Funktion der Zeit, sondern geht anfangs bis zu 10 Tagen ziemlich rasch vor sich, verlangsamt sich dann zwar etwas, erreicht aber doch nach 40 Tagen eine grössere Höhe als bei den anderen beiden Ferrisalzen.

Schlussbetrachtung.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war das Studium der Hydrolyse der Ferrisalze, oder wie man diesen Vorgang früher bezeichnete, der Bildung basischer Eisenoxydsalze.

Die meisten früheren Arbeiten, so jene von Péan de St. Gilles, Graham, Krecke beschäftigen sich fast nur mit der Untersuchung von Niederschlägen, welche aus Ferrisalzlösungen beim Erwärmen für sich oder beim Versetzen mit Alkalien etc. erhalten worden waren. Sie gingen dabei meist von beliebig starken Lösungen aus. Bei vorstehender Untersuchung wurde dagegen als Regel die Flüssigkeit, bezw. bei Anwesenheit eines Niederschlags das Filtrat untersucht und hieraus auf die Zusammensetzung des Niederschlags geschlossen. Es sollte hierdurch der möglichen Veränderung desselben beim Auswaschen vorgebeugt werden. Da ferner von den Eisensalzen sowohl, wie von allen andern Stoffen nur Normallösungen, also rationelle Verdünnungen, zur Verwendung kamen, sind die erhaltenen Werte mit einander vergleichbar. Man muss sich freilich sagen, dass die Ermittlung des noch vorhandenen Ferrisalzes oder der Ferri-jonen im Gegensatz zum colloïdalen Ferrihydroxyd aus der aus Jodkalium freigewordenen Jodmenge nur relative Werte ergiebt, sowie dass der Prozess, der durch die Einführung der weiteren Faktoren, wie der Erwärmung, Anwesenheit von Säure, Alkali und Neutralsalz, an sich schon verwickelt wird, durch die Anwesenheit von Jodkalium und freiem Jod noch komplizierter sich gestaltet, weil dabei leicht Nebenreaktionen eintreten können. Mit diesem Vorbehalt betrachtet ergab die Untersuchung folgende Resultate.

Die Ferrisalze der beiden Halogenwasserstoffsäuren, Chlor- und Bromwasserstoff verhalten sich bei Hydrolyse und Natrolyse einander ähnlich, wie sich dies bei der annähernd gleichen Avidität beider Säuren erwarten lässt. Auffällig ist, dass die Natrolyse bei beiden anfangs langsamer verläuft als die Hydrolyse.

Ferrisulfat verhält sich bei Hydrolyse insofern abnorm, als hier die Hydrolyse trotz der weit schwächeren Avidität der Schwefelsäure bedeutend geringer ist als beim Chlorid und Bromid: eine einfache Erklärung für dieses abweichende Verhalten war nicht zu finden. Auch ist hier die Natrolyse von Anfang an eine grössere als die Hydrolyse.

Die Hydrolyse von Ferrichlorid und Ferrisulfat wird durch die Gegenwart freier Säure bis zu 3 Aequivalenten verlangsamt bis fast ganz verhindert. Grössere Säuremengen haben aber dann einen Rückgang des freien Jods zur Folge.

In ganz verschiedenem Sinne endlich äussert sich der Einfluss von Neutralsalzen der Alkalimetalle auf die Hydrolyse der Ferrisalze, je nachdem dieselbe bei Mitteltemperatur oder bei 100° erfolgt: eine bestimmte Regel war dabei nicht zu erkennen.

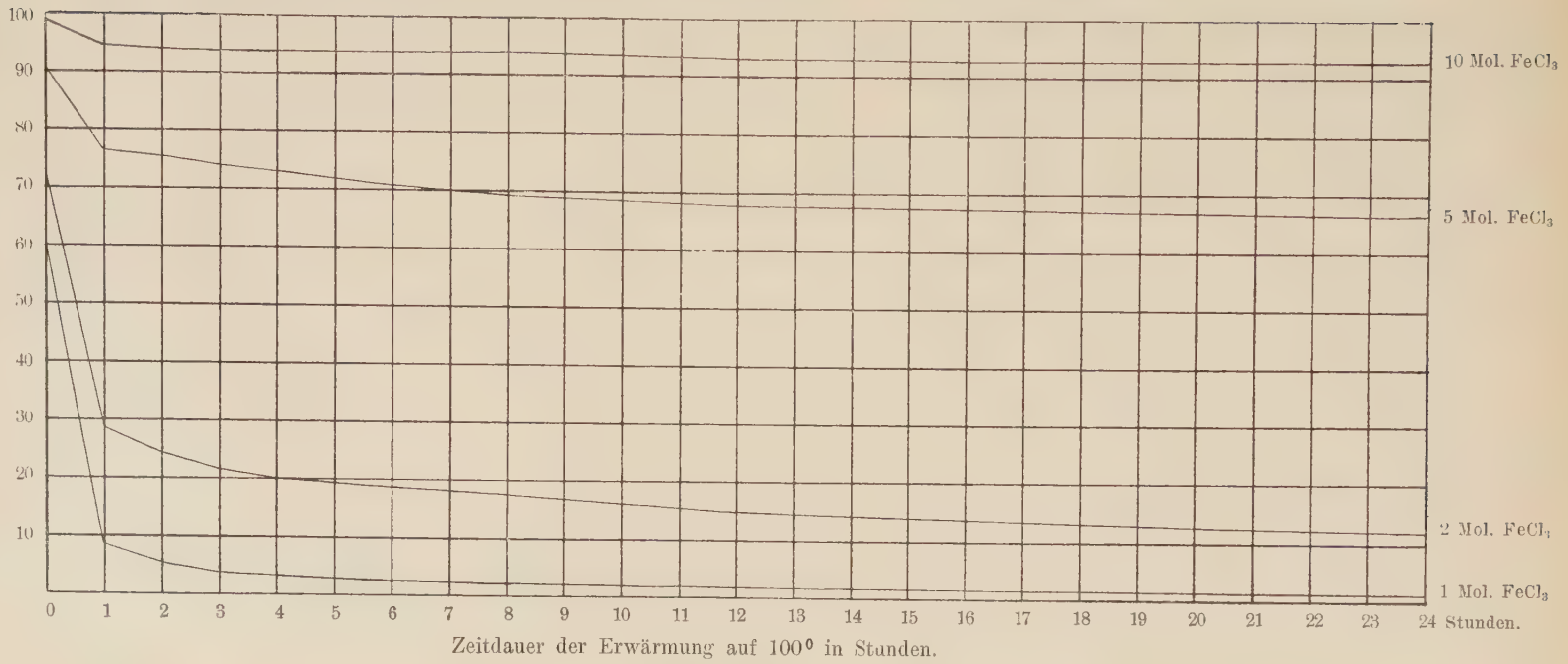
Die Untersuchungen über den Rückgang der Hydrolyse ergaben namentlich, dass derselbe gleichmässig mit der Zeit fortschreitet, sowie ferner, dass diese Rückbildung entgegen den seitherigen Annahmen auch noch in stark verdünnten Lösungen eintritt und dass bei allen Eisensalzen im gleichen Zeitraum etwa gleichviel Ferrisalz regeneriert wird. Die Anwesenheit eines geringen Ueberschusses an freier Säure (1 bis 2,5 Aequivalente) macht sich dabei wenig geltend, von drei Aequivalenten an ist eine Steigerung der Hydrolyse beim Erwärmen nicht mehr nachweisbar.

Kurventafeln.

Kurventafel I.

Hydrolyse des Ferrichlorids. (Text Seite 23.)

Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



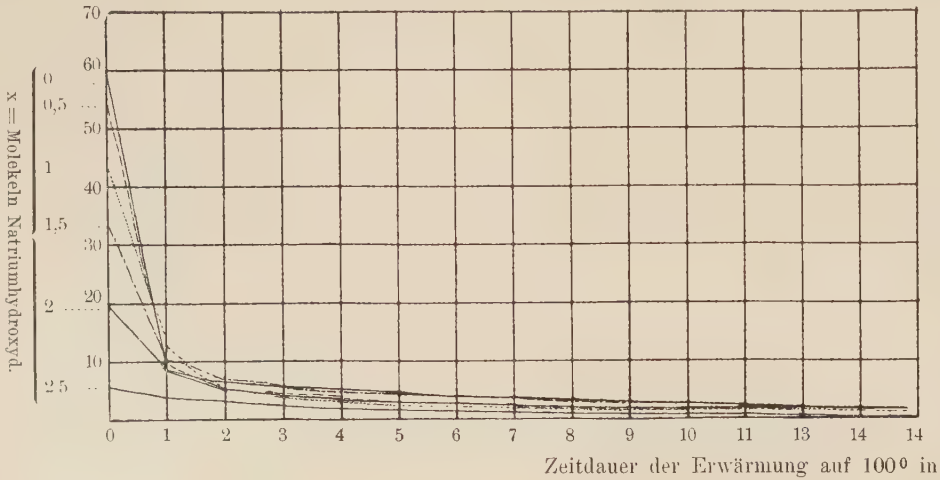
Zeitdauer der Erwärmung auf 100° in Stunden.

Kurventafel II.

Natrolyse des Ferrichlorids. (Text Seite 26. 27.)

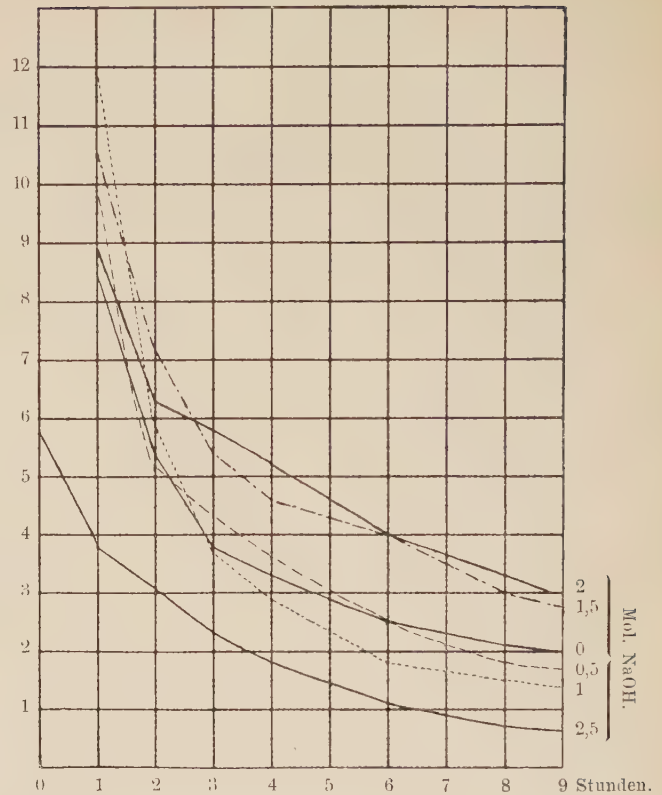
1 $FeCl_3$ + x NaOH.

Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



Zeitdauer der Erwärmung auf 100° in Stunden.

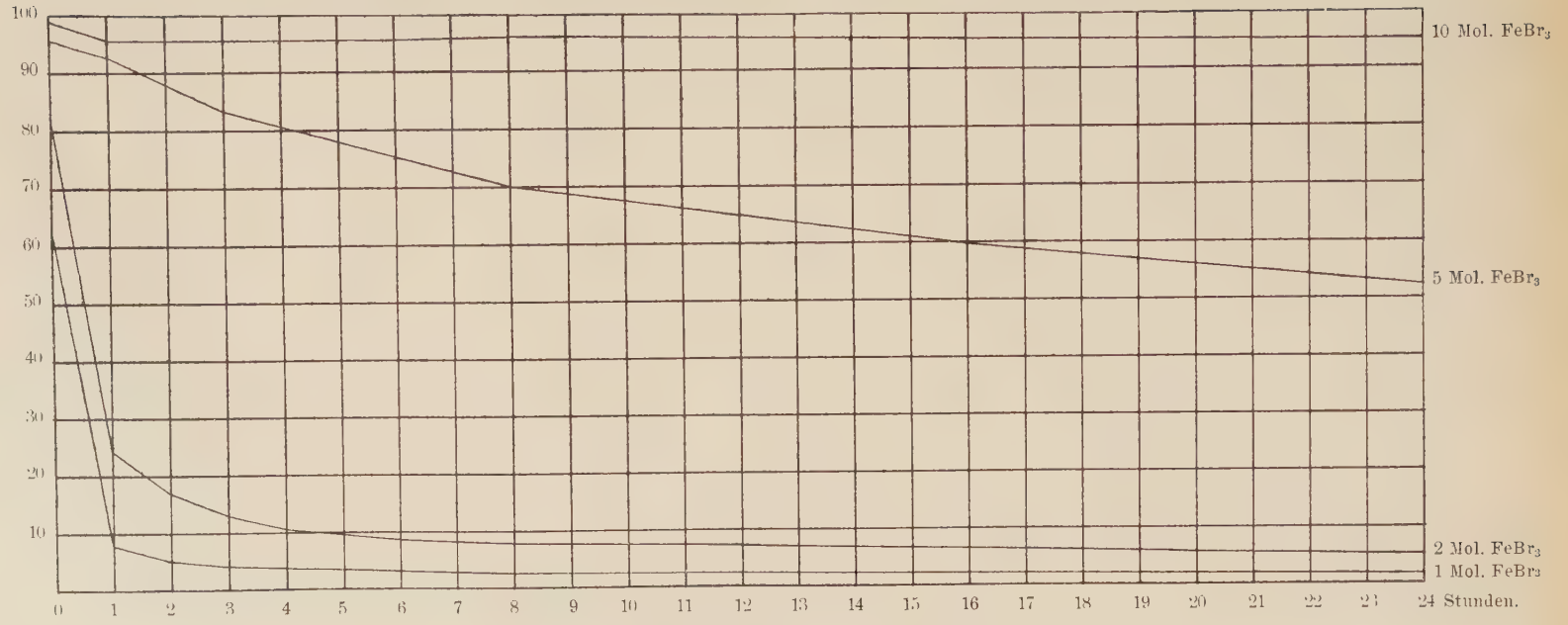
Nebentafel, 10fach vergrössert.



Kurventafel III.

Hydrolyse des Ferribromids. (Text Seite 28.)

Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



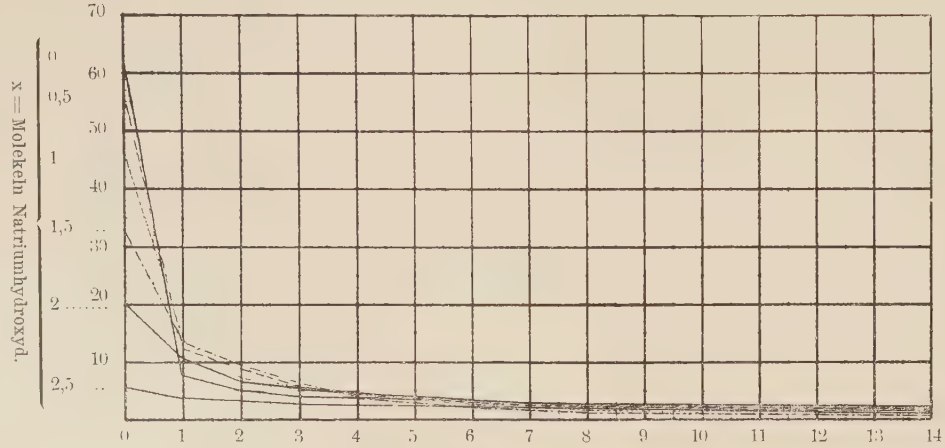
Zeitdauer der Erwärmung auf 100° in Stunden.

Kurventafel IV.

Natrolyse des Ferribromids. (Text Seite 29. 30.)

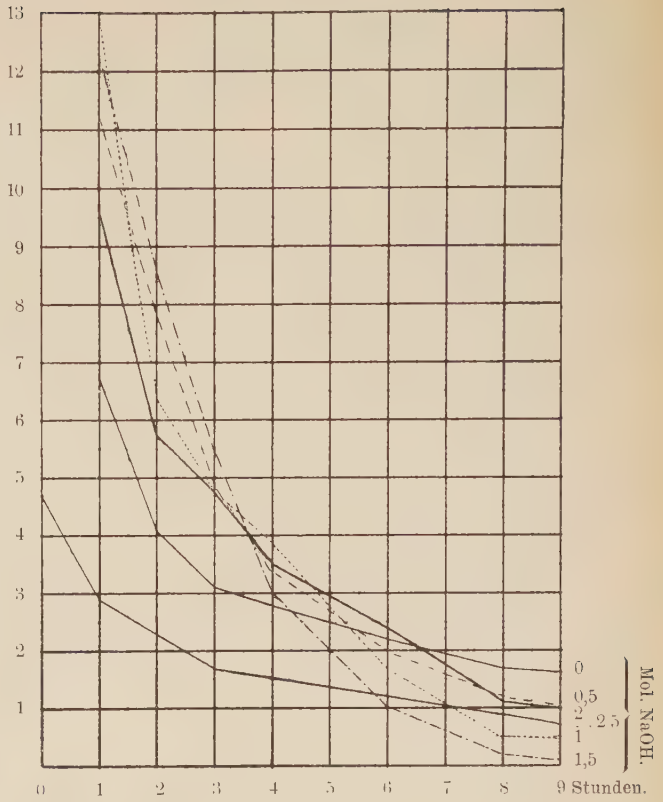
1 $FeBr_3$ + x NaOH.

Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



Zeitdauer der Erwärmung auf 100° in Stunden.

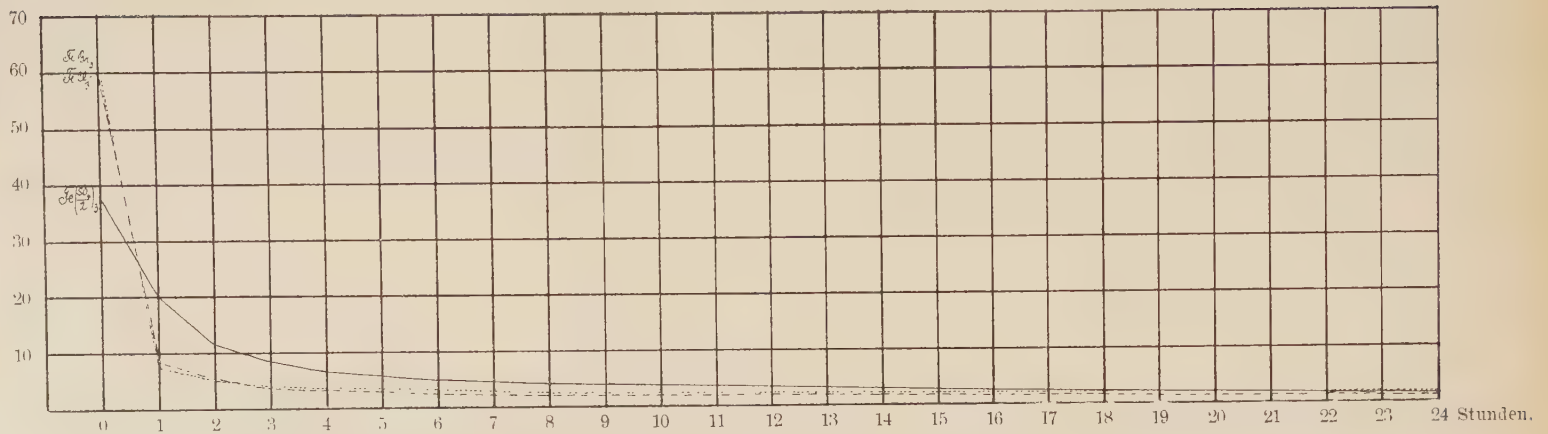
Nebentafel, 10fach vergrössert.



Kurventafel V.

Hydrolyse des Ferrisulfats. (Text Seite 31, 32.)

Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



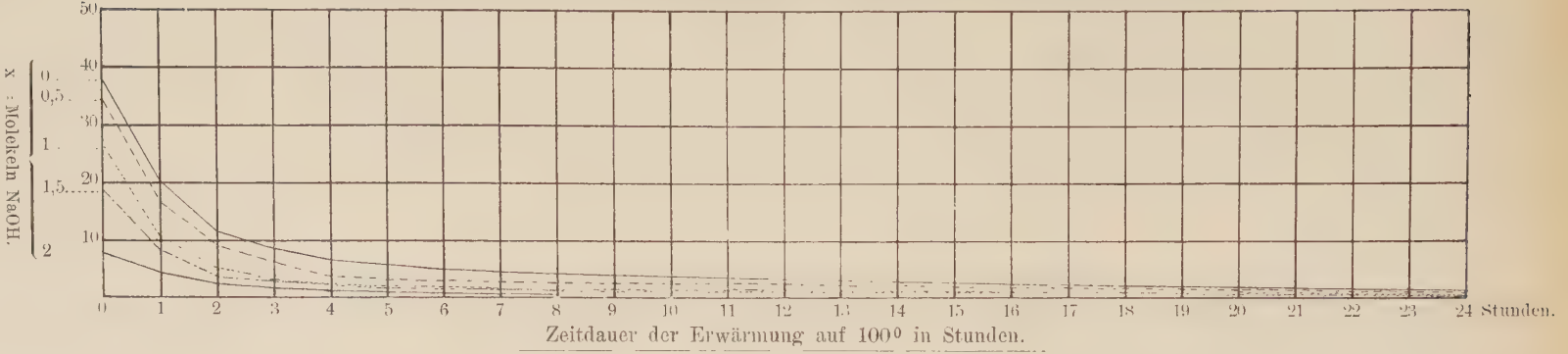
Zeitdauer der Erwärmung auf 100° in Stunden.

Kurventafel VI.

Natrolyse des Ferrisulfats. (Text Seite 37.)

$$1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + x\ NaOH.$$

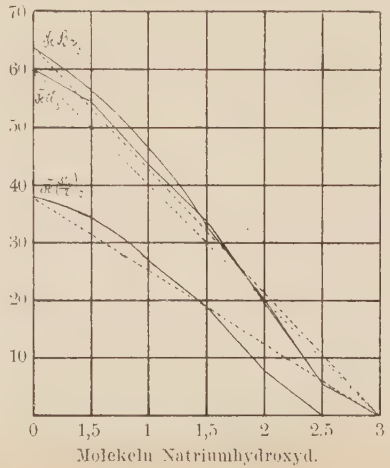
Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.



Kurventafel VII.

Natrolyse der drei Ferrisalze bei Mitteltemperatur.

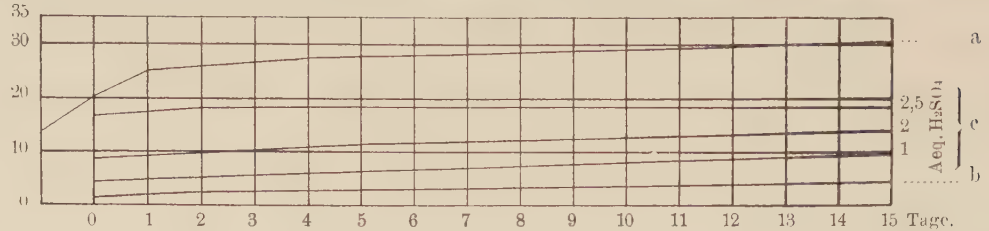
(Text Seite 38.)



Die Ordinaten
geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten
der theoretischen Menge an.

Kurventafel VIII.

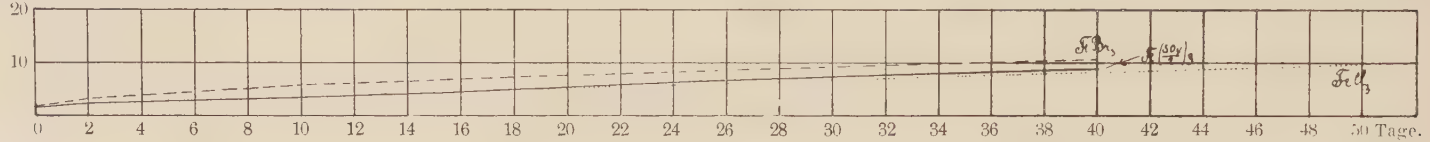
Rückgang der Hydrolyse des Ferrisulfats. (Text Seite 54 ff.)



Zeitdauer des Stehenlassens bei 17—18° in Tagen.

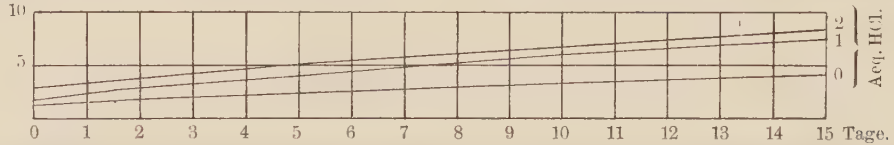
Kurventafel IX.

Rückgang der Hydrolyse der drei Ferrisalze in neutraler Lösung. (Text Seite 55 ff.)



Kurventafel X.

Rückgang der Hydrolyse des Ferrichlorids. (Text Seite 58 ff.)



Die Ordinaten geben die Menge freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge an.